

Une vie de cuivre
Expériences de chimie sur l'élaboration
et les propriétés d'un matériau

par J.-L. VIGNES
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :
Économie - Industrie - EXC-1
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex
et CECM-CNRS - 94400 Vitry-sur-Seine
A. KHODAN
Institut de Chimie-Physique - Moscou - Russie
P. AILLOUD
LPS CNRS - 91190 Gif-sur-Yvette
et D. GRASS
Centre d'Informations du Cuivre, Laitons et Alliages
30, avenue de Messine - 75008 Paris

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième.

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement employés par l'homme. Des objets en cuivre datant du neuvième millénaire avant Jésus-Christ ont été retrouvés en Irak. Son importance historique est telle que l'un de ses alliages, le bronze, a donné son nom à une période préhistorique (3500 à 1800 avant Jésus-Christ). Le Colosse de Rhodes, l'une des sept merveilles du monde, terminé en 290 avant Jésus-Christ, a été réalisé, comme vingt-deux siècles plus tard la statue de la Liberté à New York, à l'aide de feuilles de cuivre. Actuellement avec une consommation mondiale de plus de 11 millions de tonnes par an c'est, après l'aluminium, le deuxième métal non ferreux utilisé.

1. L'ÉLABORATION DU CUIVRE [1 et 4]

1.1. Les minerais de cuivre et leur concentration

Le cuivre est présent, dans l'écorce terrestre, à la concentration de cinq parties par million. Autrefois, dans l'antiquité, il existait à l'état natif. Il se présente actuellement sous forme de sels contenant de 30 à 90 % de cuivre, mélangés aux stériles et quelquefois à d'autres métaux. La teneur en cuivre d'un minerai exploitable est comprise entre 0,7 et 2 %. Un minerai d'une teneur supérieure à 1 % est considéré comme riche. Les minerais de cuivre se présentent généralement sous forme de minerais sulfurés et de minerais «oxydés».

Les minerais sulfurés sont les plus répandus et sont à l'origine d'environ 80 % de la production de cuivre de première fusion. Les espèces minéralogiques les plus courantes sont les suivantes : la chalcopryrite (CuFeS_2), la chalcosine (Cu_2S), la covelline (CuS), la bornite (Cu_5FeS_4), l'énergite (Cu_3AsS_4)...

Les minerais dits «oxydés» sont des minerais secondaires qui se sont formés à partir des minerais sulfurés par dissolution, transport puis précipitation. On rencontre les espèces suivantes : la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), la cuprite (Cu_2O), l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), la diophtase ($\text{CuSiO}_3\text{H}_2\text{O}$)...

Après extraction, les minerais sulfurés sont concentrés, sur les lieux de production, par flottation alors que les minerais «oxydés» donnent directement lieu à un traitement par voie chimique : la lixiviation.

Le traitement des minerais sulfurés consiste en plusieurs étapes de tamisage, concassage, broyage et triage qui les transforment en poudre grossière. Par un traitement de flottation puis décantation, on fait remonter à la surface la partie la plus riche du minerai pour la séparer des boues qui restent au fond du bain. On obtient alors un concentré qui contient de 25 à 40 % de cuivre qui reste sous forme de sulfure.

Les minerais sulfurés, après concentration, sont principalement réduits par voie pyrométallurgique. Par contre, les minerais «oxydés» sont, en général, traités par voie hydrométallurgique.

1.2. L'élaboration hydrométallurgique

Elle concerne principalement les minerais «oxydés». Si la gangue est peu attaquée par l'acide sulfurique, c'est ce dernier qui est utilisé pour solubiliser (opération appelée lixiviation) les sels ou oxydes de cuivre.

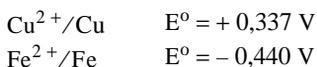
L'hydrométallurgie peut être utilisée pour traiter des minerais pauvres et elle pollue moins que les procédés pyrométallurgiques. Par contre, elle présente l'inconvénient de ne pas permettre la récupération des métaux précieux accompagnant parfois le cuivre dans les minerais. Ils restent dans la gangue inattaquée.

On distingue la lixiviation en tas utilisée pour des minerais pauvres (teneur en $\text{Cu} \leq 0,2 \%$) de la lixiviation avec agitation employée pour des minerais plus riches.

1.2.1. La lixiviation en tas

Cette technique consiste à faire percoler la solution dissolvante (acide sulfurique de 10^{-1} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à travers le minerai non broyé ou concassé grossièrement, disposé en tas plus ou moins importants (de 100 000 tonnes à quelques millions de tonnes). La même solution effectue de nombreux cycles de dissolution et se charge peu à peu en ions cuivre (II). Le traitement dure plusieurs mois et les solutions obtenues sont diluées (1 à 3 g.L^{-1} de Cu). Aux États-Unis sont ainsi traités les rejets des exploitations minières antérieures qui donnent environ 250 000 tonnes de Cu/an avec un rendement d'extraction de 70 à 80 %.

La solution obtenue est trop diluée pour être traitée efficacement par électrolyse. On utilise soit une extraction par solvant soit une cémentation. Ce dernier procédé consiste à réduire Cu (II) par le fer. Les potentiels standard d'oxydoréduction étant les suivants :



Avec environ 2 kg de Fe par kilogramme de Cu, on récupère près de 90 % du cuivre contenu dans la solution. Aux États-Unis, le fer-blanc (matériau des boîtes de conserves, récupéré dans les ordures ménagères), après désétamage est couramment utilisé. Le cuivre récupéré est impur (85 à 95 % de cuivre) car il est en partie oxydé (4 à 5 % d'oxygène) et il contient du fer (0,5 à 2 %). Il doit être purifié thermiquement puis par électrolyse à anode soluble.

Illustration expérimentale

Matériel et produits

- Colonne en verre.
- Deux béchers ou erlenmeyers de 250 mL.
- Coton.
- Acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Sable de Fontainebleau ou sable quelconque.
- Oxyde de cuivre (II).
- Sulfate de fer (III) : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Fer-blanc désétamé à l'aide d'une solution de chlorure ferrique (voir [5]).

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation de morceaux de fer-blanc éventuellement coupants.

Expérience

Reconstituer un minerai en mélangeant environ 50 g de sable de Fontainebleau avec 1 g d'oxyde cuivrique et 1 g de sulfate ferrique, le fer (III) représentant une impureté majeure d'un minerai, que l'on place dans la colonne. Mettre au préalable un morceau de coton au fond de la colonne. Faire couler 100 mL d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à travers le minerai et recueillir la solution dans un erlenmeyer placé sous la colonne. On constate que la solution se colore en bleu et que le mélange solide dans la colonne s'éclaircit. Recycler la solution en haut de la colonne si le minerai n'est pas totalement décoloré.

Ajouter ensuite dans l'erlenmeyer environ 5 g de morceaux de fer-blanc désétamé et agiter manuellement de temps en temps. Après quelques minutes, l'intensité de la coloration bleue de la solution diminue. Les morceaux de fer-blanc sont recouverts de cuivre qui se détache facilement. La présence des ions fer (III) provenant du minerai n'est pas gênante, l'oxydation du fer apportant des ions fer (II) puis fer (III) par oxydation à l'air. Une pesée du cuivre recueilli, après séchage, peut permettre de faire un bilan quantitatif. Après environ une heure d'agitation périodique, dans nos conditions expérimentales, nous avons obtenu une masse de 0,64 g de cuivre soit un rendement d'extraction du cuivre de 80 %.

1.2.2. La lixiviation avec agitation dans des cuves

Lorsque la teneur du minerai atteint plus de 0,7 à 1 %, le minerai subit un broyage important (particules $< 75 \mu\text{m}$) puis est mis en suspension, par agitation, dans une solution d'acide sulfurique ($0,8 \text{ mol.L}^{-1}$). La lixiviation se déroule en continu dans des cuves de grand volume (jusqu'à 100 m^3) placées en série. Les composés solubles dans l'acide sulfurique dilué, et en particulier ceux de cuivre, passent en solution. En deux à cinq heures, plus de 95 % des composés «oxydés» du cuivre passent en solution qui titre environ 70 g.L^{-1} d'ions Cu^{2+} . La solution est ensuite partiellement purifiée des

ions fer présents en les oxydant en fer (III) et en les précipitant, à l'aide de chaux, sous forme d'hydroxysulfates à pH 3,0 - 3,1.

La solution qui contient environ 15 g.L^{-1} de H_2SO_4 et 70 g.L^{-1} d'ions Cu^{2+} subit enfin une électrolyse, sous une tension de 2 à 2,5 V, entre une anode en plomb (alliage à 6 % d'antimoine), insoluble en milieu sulfurique, et une cathode en cuivre qui pèse initialement 5 kg. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



L'acide consommé par la lixiviation est régénéré à l'anode. L'électrolyte n'est que partiellement épuisé en cuivre : lorsque sa teneur atteint environ 25 g.L^{-1} , il est recyclé en lixiviation. Sa concentration en acide est alors d'environ 80 g.L^{-1} . La consommation d'énergie électrique est importante : près de 2500 kWh/t de Cu. Les cathodes sur lesquelles se dépose le cuivre sont déchargées tous les cinq à six jours lorsqu'elles atteignent 60 kg. Elles titrent 99,8 % en cuivre et sont utilisées sans raffinage ultérieur pour des usages non électriques. La principale impureté est le plomb qui provient des anodes. Une usine qui produit 120 000 tonnes par an utilise cent quarante-quatre cuves d'électrolyse.

Illustration expérimentale

Matériel et produits

- Un erlenmeyer de 500 mL.
- Deux béchers de 500 mL.
- Éventuellement un pH-mètre ou du papier pH.
- Éventuellement un agitateur magnétique.
- Un ensemble à filtration.
- Acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1 mol.L^{-1} .
- Sable de Fontainebleau.
- Oxyde de cuivre (II).
- Sulfate de fer (III) : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$.
- Une lame de plomb.
- Une lame de cuivre.
- Une batterie ou pile de 4,5 V.

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon ceux liés à l'utilisation de solutions d'acide sulfurique et soude diluées.

Expérience

Reconstituer un minerai en mélangeant 50 g de sable de Fontainebleau avec 2 g d'oxyde cuivrique et 2 g de sulfate ferrique. Placer ce mélange dans un erlenmeyer en présence de 200 mL d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et agiter pendant environ cinq minutes. Ensuite, laisser décanter pour éliminer le sable de Fontainebleau insoluble et récupérer la solution surnageante dans un bécher. Par ajout d'une solution de soude, augmenter le pH jusqu'à environ 3 pour faire précipiter les ions ferriques puis filtrer et garder la solution qui doit être de couleur bleue.

Effectuer une électrolyse de la solution entre une cathode en cuivre et une anode en plomb, à l'aide d'une batterie de 4,5 V. On observe un dégagement gazeux à l'anode et un dépôt de cuivre à la cathode. Après environ une heure d'électrolyse, la décoloration de la solution est sensible. Une pesée des électrodes avant et après électrolyse peut permettre de montrer que l'électrode de plomb reste inattaquée et que celle de cuivre augmente nettement de masse : près de 1 g de dépôt après une heure d'électrolyse dans nos conditions expérimentales.

1.3. L'élaboration pyrométallurgique : le raffinage par électrolyse à anode soluble

Dans un premier temps, à l'état liquide en présence de fondants, on sépare par gravité et grillage les stériles les plus légers des sels de cuivre plus lourds pour obtenir une matre fortement chargée en soufre et contenant de 40 à 60 % de cuivre. Ensuite une opération de conversion à 1300°C permet de séparer le cuivre des autres constituants de la matre. Cette opération aboutit à la production de «blister» contenant de 98 à 99,5 % de cuivre. Les blisters (vocabulaire anglais rappelant les cloques de leur surface oxydée) n'ont pas encore une pureté suffisante pour l'emploi dans l'industrie et doivent subir une opération de raffinage par électrolyse à anode soluble.

Le blister est coulé sous forme d'anodes de 350 kg, 1 m^2 de surface, 13 à 50 mm d'épaisseur. Les cathodes sont formées de feuilles de départ minces de cuivre raffiné (8 kg). Le bain d'électrolyse a la composition suivante : Cu^{2+} : 45 g.L^{-1} , H_2SO_4 : 185 g.L^{-1} . L'électrolyse, à 65°C , sous une tension de 0,2 à 0,3 V, dure de vingt-et-un à vingt-huit jours et chaque anode soluble donne deux cathodes de 140 à 150 kg d'une teneur minimale de 99,9 % en cuivre. La dissolution de chaque anode est arrêtée avant qu'elle ne s'effondre dans la cuve : le résidu de 60 à 70 kg retourne à la fusion. La

consommation d'énergie électrique est nettement plus faible que lors de l'électrolyse employée en hydrométallurgie : environ 250 kWh/t de Cu. Une raffinerie de cuivre qui produit 600 tonnes par jour, utilise mille quatre-vingt douze cuves avec quarante-six anodes par cuve.

Les impuretés métalliques présentes dans le blister soit restent en solution ou précipitent (Zn, Fe, Ni, Co, Sn, Pb) soit sont insolubles (Ag, Au, Pt). Ces dernières sont récupérées dans les boues anodiques. D'autres impuretés (As, Sb, Bi) se déposent en partie avec Cu et devront être éliminées ultérieurement. Pour donner un ordre de grandeur, la purification de 100 tonnes de Cu donne de 0,5 à 1 tonne de boues de composition moyenne, très variable selon la composition initiale du minerai : Cu : 20 à 50 %, Ag : 5 à 25 %, Au < 4 %, ainsi que : As, Sb, Sn... On estime que 80 % de l'argent et 15 % de l'or produits dans le monde, sont extraits de boues provenant de l'électro-affinage des métaux, principalement du cuivre.

Impuretés	Avant raffinage	Après raffinage
Ni	0,3 %	2 à 5 ppm
Pb	0,1 %	3 à 5 ppm
As	0,2 %	3 ppm
Bi	10 ppm	0,2 à 2 ppm
Se	< 400 ppm	2 ppm
Te	< 100 ppm	0,5 à 1 ppm
Fe	< 100 ppm	3 à 6 ppm

Tableau 1 : Teneurs, en masse, moyennes de quelques impuretés des électrodes de cuivre avant et après raffinage

Le cuivre obtenu n'est pas utilisable directement à cause de sa porosité. Pour obtenir à la fois le cuivre pur à 99,9 % et de meilleures caractéristiques de plasticité, on refond les cathodes suivant plusieurs procédés qui permettent d'aboutir à trois principales catégories de cuivre :

- le cuivre Cu-a1 contenant un peu d'oxygène (200 à 400 ppm) ce qui ne nuit pas à sa conductibilité électrique mais qui est sensible aux atmosphères réductrices et se prête mal aux opérations de soudage au-dessus de 400°C,
- le cuivre Cu-b1 désoxydé au phosphore, à conductibilité réduite mais apte au soudage et brasage : il est utilisé dans la fabrication de tubes sanitaires et de laminés pour toitures,
- le cuivre Cu-c1 exempt d'oxygène, obtenu par coulée sous atmosphère inerte ou réductrice, c'est la nuance la plus pure qui réunit les avantages des deux catégories précédentes.

Après élaboration, quel que soit le procédé utilisé, le cuivre livré par les métallurgistes se présente sous forme de cathodes.

En France, il n'existe qu'une seule usine de raffinage exploitée par la Compagnie Générale d'Électrolyse du Palais, dans la Haute-Vienne, qui a produit, en 1995, 65 706 tonnes de cuivre. Cette usine traite du cuivre recyclé et du blister importé.

Illustration expérimentale

Matériel et produits

- Un bécher de 500 mL.
- Deux lames identiques de cuivre.
- Une batterie ou pile de 1,5 V.
- Éventuellement une plaque chauffante.
- Acide sulfurique 2 mol.L⁻¹.
- Sulfate de cuivre CuSO₄.5H₂O.

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon ceux liés à l'utilisation d'acide sulfurique 2 mol.L⁻¹.

Expérience

Dissoudre dans le bécher 18 g de sulfate cuivrique dans 100 mL d'acide sulfurique 2 mol.L⁻¹. Chauffer la solution vers 65°C (l'expérience peut également être réalisée sans chauffage) et effectuer une électrolyse entre les deux électrodes de cuivre. On constate que le cuivre de l'anode se dépose sur la cathode. Après quelques heures d'électrolyse, l'augmentation de l'épaisseur de la cathode et la diminution concomitante de celle de l'anode sont observables. Une pesée des électrodes séchées, avant et après électrolyse, peut permettre un bilan quantitatif. Après environ une heure d'électrolyse, nous avons constaté le transport entre les deux électrodes de près de 1 g de cuivre. Les électrodes d'une épaisseur initiale de 1 mm ont atteint, après électrolyse, 1,5 mm pour la cathode et 0,8 mm pour l'anode.

2. LA CORROSION ATMOSPHÉRIQUE DU CUIVRE

2.1. La formation du vert de gris [6]

Le cuivre, en présence de l'air atmosphérique, se recouvre d'abord d'une couche brun-noire d'oxydes (Cu₂O et CuO) puis, en présence de la vapeur d'eau atmosphéri-

que et des polluants de l'atmosphère, SO_2 en milieu urbain, Cl^- en milieu marin, il se forme une patine verte caractéristique d'hydroxysulfates $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ou d'hydroxychlorures $\text{Cu}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$. En l'absence de ces polluants il se forme des hydroxycarbonates $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$. La composition chimique de la patine verte est le reflet exact de celle de l'atmosphère. La vitesse de corrosion du cuivre qui reste sensiblement constante au cours du temps est très faible (1 à 10 $\mu\text{m}/\text{an}$). En conséquence, le cuivre exposé à l'air donnera satisfaction durant plusieurs dizaines d'années. Par exemple, sur une durée de vingt ans, la vitesse de corrosion d'un cuivre pur exposé à l'atmosphère de New York a été, en moyenne, de 0,31 $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{jour}$ soit environ 1,2 $\mu\text{m}/\text{an}$ [2].

Il faut normalement plusieurs années pour que la patine verte se forme, cette formation étant d'autant plus rapide que l'atmosphère est polluée. Toutefois, dans une atmosphère très polluée par le dioxyde de soufre, l'acidité des eaux de pluie est telle que les hydroxysulfates sont solubles : la patine ne se forme pas.

2.2. Illustration expérimentale [7]

Matériel et produits

- Flacon muni d'un bouchon.
- Éventuellement dioxygène et dioxyde de carbone ou cachet effervescent.
- Cuivre en poudre.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

Remplir sur la cuve à eau le flacon par un mélange (environ moitié-moitié en volume) de dioxygène et de dioxyde de carbone. Ne pas essuyer l'eau présente au sein du flacon et introduire une pointe de spatule de cuivre en poudre. Agiter le flacon afin de répartir la poudre de cuivre sur la paroi du flacon que l'on bouche. Après un à deux jours, on constate que la paroi du flacon est totalement recouverte de vert de gris.

Si l'on ne dispose pas de gaz purs, on peut travailler avec le dioxygène de l'air et préparer le dioxyde de carbone à partir d'un cachet effervescent (aspirine, Alka Seitzer...) en présence de quelques gouttes d'eau. La formation de vert de gris est moins rapide (quatre à cinq jours) et moins régulière, elle reste concentrée au fond du flacon.

Afin de caractériser l'oxydation du cuivre, ajouter dans le flacon quelques mL d'ammoniac pour dissoudre les hydroxycarbonates formés. Observer la coloration bleue de la solution.

3. LE COMPORTEMENT AU CHAUFFAGE À L'AIR

3.1. Les oxydes de cuivre

Par chauffage à l'air ou sous dioxygène, la surface du cuivre s'oxyde en donnant de l'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , de couleur rouge. Le cuivre ne s'oxyde jamais en donnant directement de l'oxyde de cuivre (II), noir, CuO [8]. Ce dernier se forme par oxydation de Cu_2O . Pour de basses températures $< 150^\circ\text{C}$ ou des températures élevées $> 1050^\circ\text{C}$, le seul oxyde stable est Cu_2O . Pour des températures comprises entre 150 et 1050°C , par chauffage à l'air, la surface du cuivre sera recouverte d'une couche épaisse d'oxyde Cu_2O , elle-même surmontée d'une fine couche d'oxyde CuO , l'épaisseur de cette dernière étant de quelques pour-cent de celle de Cu_2O . C'est cette fine couche d'oxyde de cuivre (II) qui recouvre extérieurement l'oxyde de cuivre (I) qui impose sa coloration noire. L'épaisseur totale de la couche oxydée dépend de la température et de la durée du chauffage. La vitesse d'oxydation est importante et peut atteindre, à l'air, quelques dixièmes de mm à l'heure, d'où la limitation de l'utilisation du cuivre à chaud.

3.2. Illustration expérimentale

Matériel et produits

- lame de cuivre d'environ 0,5 mm d'épaisseur.
- Acide chlorhydrique 6 mol.L^{-1} ou moins concentré.
- Pince à creuset.
- Éventuellement balance à 0,1 g près.
- Four à 800°C .
- Éventuellement microscope optique.

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation d'acide chlorhydrique pour décaper la plaque de cuivre et l'utilisation d'un four.

Expérience

Décaper la plaque de cuivre en la plongeant quelques secondes dans l'acide chlorhydrique. Rincer, essuyer, peser puis introduire, à l'aide d'une pince à creuset, la plaque dans le four, préalablement chauffé à 800°C. Après environ une heure d'oxydation à l'air, sortir la plaque et la laisser refroidir. On observe qu'elle est devenue totalement noire par formation, en surface, d'oxyde CuO. Plier légèrement la plaque, plusieurs fois, sur elle-même. On constate qu'elle crisse puis que les couches d'oxydes se fissurent et que des morceaux d'oxyde se détachent. Le cuivre comme tous les métaux est malléable, surtout après chauffage (voir le chapitre sur la malléabilité du cuivre), il se déforme sans se briser. Par contre, les oxydes qui le recouvrent sont, comme les céramiques, des matériaux très peu déformables et cassants. En conséquence, lors des pliages, le cuivre se déforme alors que les couches d'oxydes se brisent. L'expérience peut également être réalisée à l'aide d'un chauffage par un bec Bunsen, mais le chauffage étant moins homogène, les résultats sont moins reproductibles.

L'oxydation peut être suivie, au cours du temps, en mesurant l'évolution de l'épaisseur et de la masse du cuivre. Nos résultats expérimentaux obtenus lors de chauffages de quatre lames de cuivre, à l'air, à 800°C, sont regroupés dans le tableau suivant :

Durée du chauffage		1 h 00	3 h 30	5 h 00	24 h 00
Avant oxydation	Épaisseur (mm)	0,53	0,52	0,52	0,51
	Masse (g)	4,31	4,51	4,49	3,18
Après oxydation	Épaisseur (mm)	0,72	0,80	0,78	
	Masse (g)	4,46	4,78	4,98	3,68
	Épaisseur Cu restant (mm)	0,43	0,21	0,10	0
	Masse Cu restant (g)	3,02	1,78	0,59	0
	Masse oxydes formés (g)	1,34	3,00	4,32	3,68

Tableau 2 : Évolution de lames de cuivre chauffées à l'air à 800°C.

L'observation au microscope optique (grossissement 5 à 15) d'une tranche d'oxyde massif, obtenu après oxydation complète du cuivre, permet de constater que l'oxyde présent est principalement formé de cristaux translucides de couleur rouge. Une analyse par diffraction des rayons X confirme la présence, de très loin majoritaire, de l'oxyde de cuivre (I). La température employée, 800°C, et la durée importante du chauffage, permettent aux cristaux d'oxyde de se lier entre eux et ainsi de donner une certaine cohésion au matériau. L'oxyde formé possède les propriétés d'une céramique et en particulier sa fragilité.

Remarques expérimentales

Nous avons réussi à oxyder totalement des lames de cuivre d'environ 0,5 mm. Par contre, il ne nous a pas été possible d'oxyder totalement du cuivre d'épaisseur supérieure, par exemple 1 mm. La couche d'oxyde formée doit, à partir d'une certaine épaisseur, jouer un rôle de barrière à la poursuite de l'oxydation.

Il faut éviter que la lame soit soumise à des variations brusques de température lors de son refroidissement car des différences locales de dilatation peuvent entraîner la rupture de la couche continue d'oxyde. Afin d'éviter que la couche d'oxyde se brise spontanément au cours du refroidissement, il est préférable de laisser refroidir la lame dans le four, ce dernier arrêté. Un chauffage au bec Bunsen permet d'obtenir une couche relativement épaisse bien que d'épaisseur non régulière d'oxyde mais, au cours du refroidissement, en général, la couche oxydée se brise, les différences de température et donc de dilatation entre divers points de la plaque étant trop importantes. Également, il vaut mieux travailler sur une lame plane, la présence d'angles droits entraînant un décollement spontané et la brisure de la couche d'oxyde.

4. LES AUTRES PROPRIÉTÉS DU CUIVRE ET SES UTILISATIONS [1-3]

Le cuivre est un métal de teinte rouge caractéristique dont les principales propriétés sont les suivantes :

- température de fusion : 1084,5°C,
- masse volumique à 20°C : 8,94 kg.dm⁻³,
- coefficient de dilatation : 17.10⁻⁶.°C⁻¹ entre 20 et 100°C,
- conductivité électrique : 58 MS.m⁻¹.

Le cuivre est le meilleur conducteur électrique, après l'argent, ainsi qu'un très bon conducteur de la chaleur ce qui en fait le métal de prédilection pour les installations où les échanges thermiques sont nécessaires.

Un grand nombre d'éléments sont solubles dans le cuivre et peuvent ainsi constituer des alliages dont certains ont des applications importantes (voir le chapitre suivant). On peut, par exemple, introduire, en masse, dans le cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain, 15 % d'aluminium. Ces ajouts peuvent être en solution solide dans le cuivre, par exemple jusqu'à une teneur de 33 % de zinc ou totalement pour le nickel, ou former des phases séparées si la limite de solubilité dans le cuivre est dépassée.

Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni un grand nombre de produits chimiques. On met cette propriété à profit pour faire des tuyaux en cuivre ou des conteneurs pour de nombreuses industries. Les cupro-nickels et cupro-aluminiums ont une très bonne résistance à la corrosion en eau de mer.

Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à l'usinage. Par contre, certains de ces alliages, le laiton en particulier, ont d'excellentes capacités d'usinabilité. La plupart des traitements de surface conviennent au cuivre et à ses alliages.

La malléabilité et la plasticité du cuivre sont très grandes si bien qu'il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Le cuivre et ses alliages peuvent être laminés ou martelés en feuilles très minces et s'étirent en fils extrêmement fins. La soudabilité du cuivre est très bonne ce qui permet d'envisager pour son assemblage tous les procédés de brasage et de soudage courants. Enfin le cuivre est amagnétique.

La grande majorité des applications du cuivre est en rapport avec ses propriétés excellentes de conductibilité électrique et thermique :

- fils et câbles électriques pour l'industrie, la distribution électrique et la téléphonie,
- canalisations pour les installations sanitaires et de chauffage des habitations,
- toitures, gouttières et descentes d'eaux pluviales des bâtiments,
- chauffe-eau, chaudières et échangeurs thermiques.

Illustrations expérimentales

4.1. Couleur du cuivre et des laitons [9]

Observer la couleur d'un fil ou d'une lame de cuivre après avoir éliminé les produits oxydés éventuellement présents en surface. Observer également un objet en laiton. Comparer ces couleurs à celle de divers autres métaux (acier, aluminium, zinc, argent, or...).

Le cuivre est coloré, comme l'or, contrairement aux autres métaux. En général, les métaux réfléchissent la lumière sans absorption d'une partie du spectre visible. En effet, sous l'effet d'une onde lumineuse, les électrons libres du métal diffusent une lumière de même longueur d'onde dans toutes les directions. Dans le cas du cuivre, de configuration électronique [Ar] $3d^{10}4s^1$, les électrons 4s, libres, présents dans la bande de conduction, se comportent ainsi mais de plus, les électrons 3d, non libres, liés aux atomes de cuivre ont leur énergie, quantifiée, telle qu'il suffit d'une énergie faible, d'environ 3 eV, pour amener ces électrons 3d dans la bande de conduction, cette énergie pouvant être apportée par les photons bleus-violet ($\lambda = 400$ nm) de la lumière. En conséquence, le spectre de la lumière réfléchie est privé de sa partie bleu-violette

et devient à dominante rouge. Le même phénomène se produit pour l'or, l'énergie de la transition électronique étant telle que le spectre réfléchi est à dominante jaune. Il en est de même pour l'argent, mais dans ce cas, l'absorption d'énergie du rayonnement incident a lieu hors du spectre visible, dans l'ultraviolet, et le spectre visible n'est pas modifié par réflexion.

Dans le cas du laiton qui est un alliage cuivre-zinc, la présence du zinc, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$, augmente le nombre d'électrons dans la bande de conduction (deux électrons par atome de zinc au lieu d'un par atome de cuivre). Les niveaux énergétiques les plus bas de la bande de conduction étant occupés par un plus grand nombre d'électrons pour atteindre les niveaux inoccupés, il faut fournir plus d'énergie. Donc, la longueur d'onde des photons absorbés diminue et le spectre de la lumière réfléchie s'enrichit en bleu par rapport à celui du cuivre, la couleur devient jaune. La couleur d'un laiton passe ainsi progressivement du rouge au jaune par augmentation de la teneur en zinc.

4.2. Couleur de flamme du cuivre

Porter une lame ou un fil de cuivre dans la flamme d'un bec Bunsen. On observe une coloration verte de la flamme.

Dans la flamme, quelques atomes de cuivre sont volatilisés, la flamme apporte de l'énergie (quelques eV, énergie inférieure à l'énergie de première ionisation, 7,72 eV) aux électrons les plus externes qui peuvent ainsi occuper des niveaux d'énergie plus élevés, tout en restant liés à l'atome de cuivre. En retournant à l'état fondamental, les électrons excités réémettent un rayonnement dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu lors de la relaxation. Le spectre de raies ainsi obtenu est caractéristique de l'atome qui lui a donné naissance. Ces spectres sont souvent complexes et parfois caractérisés par des raies particulièrement intenses (jaunes dans le cas du sodium, vertes dans le cas du cuivre). C'est l'étude des spectres de raies qui permet, par exemple, de connaître la composition chimique des étoiles.

4.3. Malléabilité du cuivre, rôle de l'écroutissage et du recuit [9-12]

Matériel et produits

- Deux fils de cuivre d'environ 1 mm de diamètre ou plus et d'environ 10 cm de long.
- Marteau et enclume.
- Pince métallique.
- Bec Bunsen.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

Constater que les fils de cuivre sont malléables sinon les chauffer au préalable : ils se déforment sous l'action d'une sollicitation mécanique faible, par exemple par pliage à la main. A l'aide d'un marteau et d'une enclume, frapper l'un des fils de cuivre jusqu'à réduire son épaisseur environ de moitié. Comparer sa malléabilité avec le fil non martelé. On constate qu'il faut exercer une force beaucoup plus importante (jusqu'à cinq fois plus importante) pour le déformer. Le martelage du cuivre a entraîné une modification de la structure du métal, c'est ce que l'on appelle l'érouissage. Le fait de plier un grand nombre de fois le fil de cuivre produit ce même phénomène d'érouissage.

Chauffer, au rouge, le fil de cuivre martelé en prenant la précaution de le tenir à l'aide d'une pince métallique puis laisser refroidir : le cuivre retrouve sa malléabilité d'origine. Cette propriété est bien connue du plombier qui avant de déformer un tuyau de cuivre le chauffe à la flamme de son chalumeau, c'est l'opération de recuit.

Interprétation

La déformation d'un métal se produit selon un mécanisme bien particulier : le déplacement des dislocations. Les dislocations sont des défauts linéaires dans la périodicité de la structure cristalline. Les dislocations sont observables par microscopie électronique. Leur longueur est très importante et varie de dix kilomètres à dix millions de kilomètres de dislocations par cm^3 (leur concentration s'exprime en m^{-2}). Lorsqu'un métal se déforme au-delà de sa limite d'élasticité, dans le domaine de plasticité (voir l'article «Une introduction aux propriétés mécaniques» dans ce numéro), cela correspond, à l'échelle atomique, à un glissement des plans atomiques les uns par rapport aux autres. Ce glissement ne se produit pas par simple translation de l'ensemble des atomes d'un plan par rapport à l'autre, mais par déplacement, de proche en proche, d'une dislocation. Le résultat est le même au niveau géométrique mais cela met en jeu une énergie qui peut être mille fois moins importante que celle qu'il faudrait pour déplacer, ensemble, tous les atomes. Ce phénomène peut être compris par analogie avec le déplacement d'un lourd tapis : il est difficile de le déplacer en le tirant par l'une des extrémités car il faut vaincre les forces de frottement qui s'opposent au déplacement et ce sur l'ensemble de la surface de contact. Une solution économisant l'énergie consiste à créer un défaut linéaire perpendiculairement au sens de déplacement. Cela est possible en créant un pli lui-même créé, par exemple, par un manche à balai. Le déplacement est alors effectué, avec une fatigue moindre en déplaçant le pli ou le balai (voir figure 1).

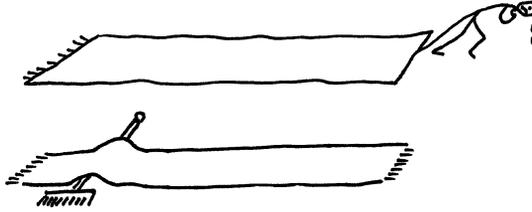


Figure 1 : Schéma illustrant le déplacement des dislocations (dessin de L. BRESSON, CECM-CNRS).

Un métal sera d'autant plus déformable que les dislocations peuvent facilement se déplacer. Le déplacement d'une dislocation est bloqué par diverses imperfections :

- les autres dislocations,
- les impuretés présentes au sein des microcristaux,
- les joints de grains : ces derniers peuvent laisser passer les dislocations, mais ils en ralentissent le déplacement.

Que se passe-t-il lors de l'écroutissage ? L'écroutissage est produit lors de déformations importantes du métal par martelage, forgeage, laminage... Ces déformations perturbent considérablement la structure en créant de nombreux défauts à l'échelle atomique. Ces défauts peuvent être de nouvelles dislocations (on peut augmenter par laminage leur longueur d'un facteur supérieur à 10^6), la création de nombreux petits cristaux au détriment de plus gros par dés-orientation de portions de volume (ce qui augmente le nombre de joints de grains : la limite d'élasticité du cuivre (ou la force à exercer pour commencer à le déformer) double quand la taille des grains passe de $100\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$). De même, le déplacement des dislocations crée de nouvelles dislocations qui s'opposent à leur déplacement. En conséquence, l'écroutissage entraîne un durcissement (dans le sens de l'augmentation de la résistance à la déformation) du métal.

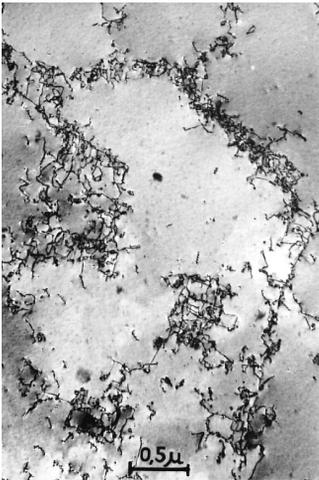


Figure 2 : Micrographie électronique en transmission de cuivre 99,999 % allongé de 2 % (cliché F. BOURELIER, CECM-CNRS).

La micrographie représentée sur la figure 2 montre, après écroutissage, l'enchevêtrement des dislocations.

Ce durcissement peut également être obtenu par l'inclusion de précipités d'impuretés au sein du métal : c'est ce que l'on obtient par trempe d'un acier ou lors de l'élaboration du duralumin. Examinons le cas des alliages or-cuivre. On sait que l'or pur est mou. Par contre, l'ajout de 10 % en masse de cuivre triple la dureté. Les atomes de cuivre d'un diamètre de 0,129 nm se substituent, en solution solide, à une partie de ceux d'or d'un diamètre de 0,144 nm. En conséquence, la structure cristalline est déformée, des défauts se créent et le déplacement des dislocations est perturbé. Pour cette raison, les bijoux d'or sont souvent des alliages avec le cuivre : par exemple, l'or jaune à 750/1000 soit 18 carats, contient, en masse, 12,5 % d'argent et 12,5 % de cuivre.

Quel est le rôle du chauffage de recuit ? Le chauffage apporte de l'énergie aux atomes de cuivre qui par agitation thermique se déplacent et ainsi font disparaître, en partie, les défauts. Ce phénomène est appelé recristallisation. Selon les métaux, et en fonction de la température, il faut de quelques minutes à quelques heures pour réaliser cette opération. Il se produit une croissance de germes de nouveaux cristaux dans les régions les plus perturbées par la déformation. Ces cristaux sains, se développent progressivement aux dépens des anciens grains déformés. En particulier, les joints de grains se déplacent ce qui se traduit par le grossissement des grains et la disparition des grains les plus petits au profit des grains les plus gros. Après recuit, les dislocations, dont le nombre a fortement diminué, peuvent plus facilement se déplacer, la déformation est facilitée. On comprend qu'il soit plus facile de déformer un métal à chaud qu'à froid, le chauffage éliminant, sitôt qu'ils se créent, les défauts induits par la déformation. Ce type de recuit est appelé recuit de cristallisation. Il existe d'autres types de recuit : d'homogénéisation, de régénération, de détente... que nous ne développerons pas dans le cadre de cet article.

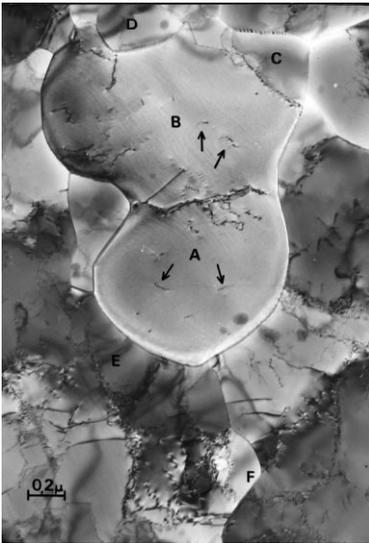


Figure 3 : Micrographie électronique en transmission de cuivre 99,999 %, fortement laminé (99,6 % de réduction d'épaisseur) puis recuit sept heures à 78°C. Les grains A et B sont en cours de grossissement. La frontière entre les grains A et B est en voie de disparition en émettant des dislocations vers le pourtour des grains (cliché F. BOURELIER, CECM-CNRS).

La micrographie de la figure 3 montre le développement de grains sains au détriment des grains originaux renfermant de nombreuses dislocations.

Les conséquences de la plasticité des métaux et de son origine au niveau atomique sont extrêmement importantes dans la vie courante. La plasticité des métaux conditionne leur mise en forme et leurs propriétés mécaniques : par exemple, une casserole est fabriquée par emboutissage et si elle tombe, elle se déforme sans se briser. Par contre, dans le cas d'une casserole émaillée, l'émail, qui est un verre non déformable, se brise puis éventuellement se détache (voir le chapitre sur le comportement à chaud du cuivre). Si l'on souhaite diminuer la déformabilité on écrouira ou on introduira des impuretés dans le métal. Un autre exemple d'une utilisation courante de l'effet d'écrouissage est la rupture d'un fil métallique par pliages successifs au même endroit : plus le fil est plié, plus le nombre de défauts augmente, plus le déplacement des dislocations est réduit et plus la limite de plasticité est réduite, le fil se rompt.

5. LES ALLIAGES DE CUIVRE : PROPRIÉTÉS ET UTILISATIONS [2, 3]

5.1. Les cuivres faiblement alliés

Les alliages cuivreux regroupés sous cette désignation contiennent des éléments d'addition n'excédant pas 2 % en masse. Ces éléments d'addition ont pour objet d'améliorer les propriétés mécaniques de base du cuivre sans altérer ses propriétés intrinsèques de bonne conductibilité électrique et thermique.

Ainsi le cuivre à l'argent possède une meilleure tenue à chaud. Le cuivre au tellure a une usinabilité remarquable, comparable à celle des laitons de décolletage.

L'addition de chrome et de zirconium confère au cuivre, par traitement thermique approprié, des caractéristiques mécaniques élevées, en conservant une grande conductivité électrique. Le cuivre au béryllium est l'alliage le plus performant pouvant atteindre les caractéristiques de certains aciers. Ses applications sont très nombreuses : contacts ressorts, pièces complexes.

Il existe de nombreux autres alliages de cuivre faiblement alliés trouvant des applications dans la connectique, par exemple, comme le cuivre au fer et au phosphore, le cuivre à l'étain.

5.2. Les laitons

Ce sont les alliages à base de cuivre contenant de 5 à 45 % de zinc. Certains éléments d'addition ont pour objet d'améliorer certaines propriétés, comme le plomb pour l'usinabilité.

Les laitons sont les alliages de cuivre les plus fabriqués. Ils se prêtent à toutes les formes de mises en œuvre comme le moulage, le matriçage à chaud, le décolletage, l'emboutissage et le repoussage. De plus les laitons ont l'avantage de pouvoir recevoir tout traitement de surface et de posséder une valeur de rachat des déchets de fabrication élevée. On peut classer les laitons en trois grandes catégories :

- *les laitons simples ou binaires* : ils ne renferment que du zinc, leur température de fusion et leur conductibilité diminuent au fur et à mesure que la teneur en zinc augmente tandis que leurs caractéristiques mécaniques s'améliorent ;
- *les laitons au plomb* : ils contiennent environ 40 % de zinc et de 1 à 3 % de plomb. Le plomb, pratiquement insoluble dans les laitons, est disséminé en fines particules qui provoquent une bonne fragmentation des copeaux lors de l'usinage. Ainsi ces laitons ont une aptitude à l'usinage supérieure à celle de tous les autres alliages industriels ;
- *les laitons spéciaux* : ils correspondent à l'addition d'un ou de plusieurs éléments d'addition comme l'étain, l'aluminium, le nickel, le fer, le manganèse, le silicium ou l'arsenic. Ces additions permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et dans certains cas contribuent à une meilleure résistance à la corrosion.

Les applications des laitons sont multiples : robinetterie, serrurerie, appareillage électrique, raccords de canalisations, cosses électriques, culots de lampes, radiateurs automobiles...

Expérience : décomposition d'un laiton à chaud sous vide

Le zinc a une énergie de cohésion plus faible que le cuivre, respectivement 130 et 336 kJ.mol⁻¹ à 0 K et 1 atm. Lorsqu'on chauffe du laiton (alliage cuivre-zinc), le zinc a tendance à se sublimer avec une vitesse de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du cuivre. Par exemple, dans la soudure au chalumeau de ces alliages, on compense la perte en zinc qui en résulterait en employant un métal d'apport, enrichi en cet élément.

Ce phénomène de sublimation préférentielle n'est pas directement observable à l'air, sous une atmosphère, pour deux raisons. D'une part, la corrosion sèche, par le dioxygène de l'air, provoque la formation superficielle d'oxydes masquant les modifications de couleur de l'alliage et d'autre part, les collisions entre les atomes sublimés et les molécules de l'atmosphère environnante sont très nombreuses par unité de temps et les atomes métalliques retombent sur la surface ralentissant ainsi la sublimation.

Si le chauffage est effectué sous une pression réduite à 1 Pa environ, l'oxydation devient négligeable. Les collisions se réduisent et donc la distance parcourue par les

atomes de zinc augmente, ils peuvent s'échapper de la surface et être condensés, sur un substrat, à une certaine distance de l'alliage de départ. La vitesse de diffusion du zinc dans le laiton étant très faible devant sa vitesse de sublimation, la surface de l'échantillon s'appauvrit en zinc et prend une teinte rouge caractéristique du cuivre pur. Ultérieurement, le zinc condensé hors de l'alliage peut être caractérisé.

Illustration expérimentale

Matériel et produits

- Une enceinte à vide constituée d'une platine avec au moins deux passages de courant de moyenne intensité, munie d'une cloche en verre Pyrex (voir le schéma de la figure 4).
- Une pompe à vide à palettes, double étage.
- Un dispositif de raccordement sous vide muni d'un robinet à vide d'isolement.
- Un transformateur basse tension, 20 ampères.
- Un autotransformateur primaire d'environ 500 VA.
- 10 à 20 cm de fil en acier inoxydable de 1 mm de diamètre.
- Un bécher de 50 ou 100 mL.
- Un écrou M6 en laiton de décolletage, soigneusement dégraissé.

Risques et précautions particuliers

Avec le montage décrit sur la figure 4, on peut éventuellement utiliser la masse de l'enceinte pour le retour de courant. Si l'on emploie un autotransformateur unique de puissance convenable, il est impératif de disposer de deux passages de courant. Le refroidissement des parties métalliques chauffées sous vide exige un temps d'attente beaucoup plus long qu'à la pression atmosphérique.

Expérience

Le chauffage de l'écrou en laiton est effectué par effet Joule. Avec le fil d'acier inoxydable, façonner un support en forme de ω permettant d'obtenir un bon échange de chaleur entre l'écrou et le fil. Réaliser de même un trépied tel que l'écrou soit situé au centre du bécher (figure 4). Poser la cloche sur la platine en s'assurant de la propreté du joint d'étanchéité et de sa portée. Mettre la pompe en marche. Si l'on dispose d'un manomètre de contrôle (type Pirani ou thermocouple) attendre que la pression atteigne environ 1 Pa et vérifier que la pression ne remonte pas de manière significative quand on ferme le robinet d'isolement. En l'absence de manomètre, fermer le robinet après quelques minutes de fonctionnement puis le réouvrir au bout de trente secondes. Le son émis par la pompe ne doit pas subir de modification. L'une ou l'autre de ces

procédures indiquant que l'étanchéité est correcte, on peut alors porter le fil au rouge en agissant sur l'autotransformateur. Après quelques minutes, qui correspondent à la montée en température de l'écrou, le béccher se recouvre d'un dépôt métallique de zinc. Couper le chauffage et maintenir le vide une dizaine de minutes afin d'éviter toute oxydation à chaud qu'une ouverture prématurée de la cloche ne manquerait pas de produire. Après récupération de l'écrou, on peut constater que la surface possède la teinte rouge du cuivre et qu'elle présente, par observation au microscope électronique à balayage, un aspect rugueux nettement différent de l'aspect initial (figures 5a et 5b). Un polissage permet de la recouvrir, ainsi que la teinte caractéristique du laiton.

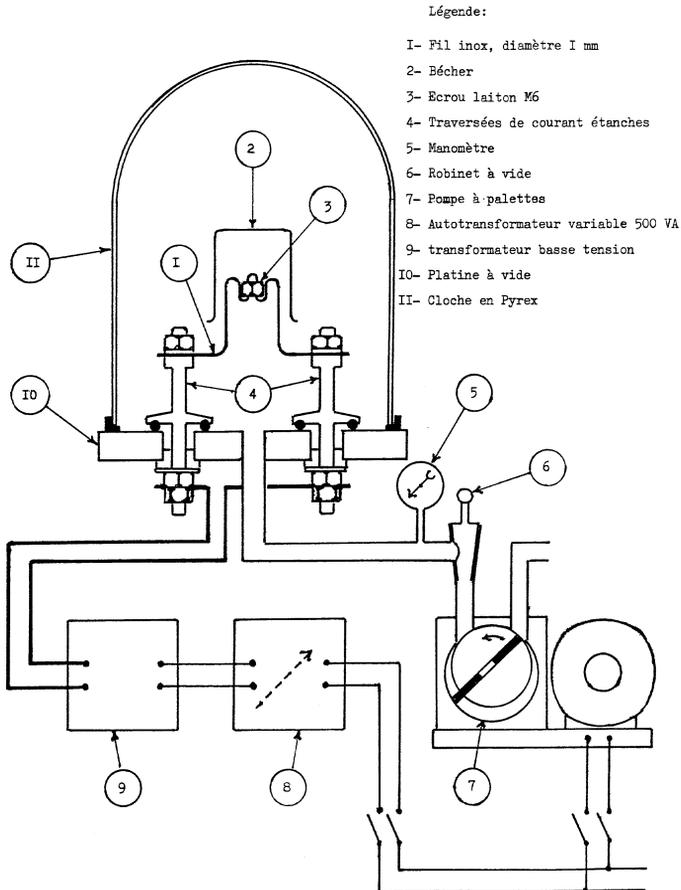


Figure 4 : Schéma du montage de dézincification d'un laiton.

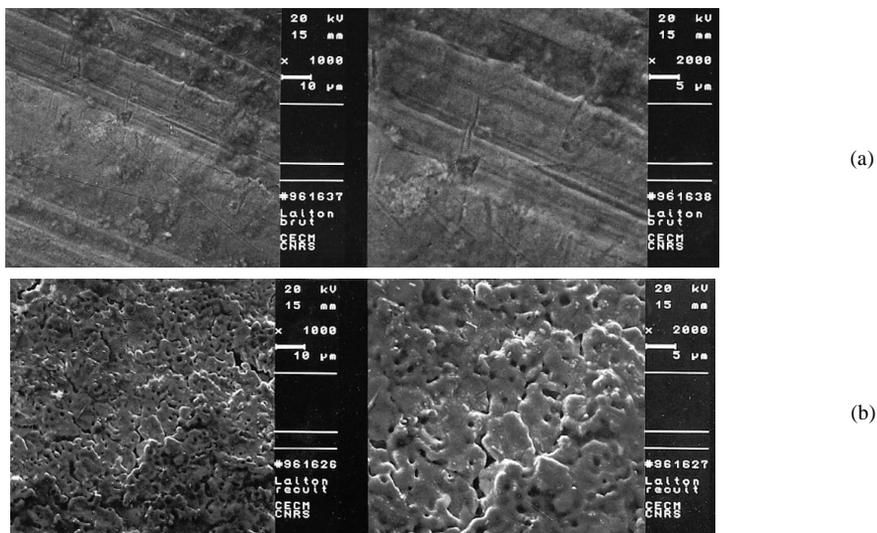


Figure 5 : Micrographies électroniques à balayage de la surface d'un écrou en laiton à deux grossissements différents :

a) avant chauffage,

b) après dizingage superficiel

(clichés de J.-L. PASTOL, CECM-CNRS).

5.3. Les bronzes

Les bronzes sont des alliages de cuivre et d'étain bien que le terme de bronze soit improprement appliqué à d'autres alliages cuivreux. La teneur en étain des alliages industriels est comprise entre 3 et 20 %. Ils sont très utilisés en fonderie en raison de leur bonne aptitude au moulage afin de fabriquer des pièces de frottement, des grosses pièces de fonderie pour la marine, des corps de pompes, des coussinets de moteurs, des pièces de connectique.

Les bronzes possèdent, outre de bonnes caractéristiques mécaniques, une excellente tenue à la corrosion et un bon coefficient de frottement notamment sur les aciers, leur assurant une grande résistance à l'usure.

5.4. Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts

Les cupro-aluminiums contiennent de 4 à 15 % d'aluminium avec le plus souvent addition de fer, nickel, manganèse à des teneurs maximales pour chacun de ces

éléments de 5 %. Ils sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion chimique, en particulier la corrosion marine, alliée à de bonnes caractéristiques mécaniques. Leurs utilisations les plus fréquentes concernent les pièces ou ensembles destinés à évoluer en milieu marin (hélices de navire, gouvernails, pompes...).

Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions de sorte que tous les alliages constitués des deux éléments sont utilisables. Les propriétés dominantes des cupro-nickels résident dans leur excellente résistance à la corrosion dans l'eau de mer. Ils sont caractérisés par des propriétés anti-fouling qui consistent à empêcher la fixation des organismes marins à leur surface et de bonnes caractéristiques mécaniques.

Les maillechorts sont des alliages ternaires de cuivre, nickel et zinc. Leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons et des cupro-nickels. Ils allient une facilité de travail comparable à celle des laitons à des caractéristiques mécaniques légèrement supérieures. Leur résistance à la corrosion, plus faible que celle des cupro-nickels, est néanmoins satisfaisante dans de nombreux milieux. Les maillechorts sont très utilisés en orfèvrerie et en décoration (plats, couverts, boîtiers de montres...).

6. ÉLABORATION D'UN MATÉRIAU SUPRACONDUCTEUR À HAUTE TEMPÉRATURE CRITIQUE

6.1. Les matériaux supraconducteurs à haute température critique

Depuis la découverte, en 1911, à Leyde aux Pays-Bas, par H. K. ONNES, du phénomène de supraconductivité, c'est-à-dire de résistance nulle au passage du courant électrique et d'expulsion des champs magnétiques, les recherches n'ont pas cessé pour augmenter la température critique (T_c : température au-dessous de laquelle le matériau est supraconducteur). Pendant longtemps, le rêve des chercheurs était d'obtenir des matériaux supraconducteurs à la température de l'azote liquide ($-195,8^\circ\text{C}$) au lieu de celle de l'hélium liquide ($-268,9^\circ\text{C}$). Jusqu'en 1986, le record obtenu était de 23,4 K ($-249,7^\circ\text{C}$) pour l'alliage métallique Nb_3Ge . Les résultats de physique théorique prédisaient que seuls les matériaux métalliques pouvaient être supraconducteurs ce qui a limité les recherches à ce type de matériau.

En avril 1986, deux chercheurs de IBM, J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER découvrent qu'un composé oxydé, $(\text{La},\text{Ba})_2\text{CuO}_4$, est supraconducteur à une température de 30-35 K [13]. Ils montrent ainsi que malgré la théorie limitant aux métaux la propriété de supraconductivité, des oxydes peuvent être supraconducteurs et de plus, le premier résultat obtenu sur ce type de matériau est meilleur que le record détenu par les alliages

métalliques, après des décennies de recherche. Dès 1987, le prix Nobel leur a été attribué. Il faut noter que les premiers composés de type La_2CuO_4 avaient été synthétisés en France, à Caen, mais que, la théorie ne prévoyant pas de possibilité de supraconductivité, celle-ci n'avait pas été mesurée.

Depuis, les recherches sur ces nouveaux matériaux, supraconducteurs à haute température critique (SHT), se sont énormément développées, les enjeux technologiques étant considérables. Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus pour des matériaux à base d'oxyde de cuivre (des cuprates) avec : $T_c \leq 93 \text{ K}$ pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $T_c \leq 110 \text{ K}$ pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $T_c \leq 125 \text{ K}$ pour $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $T_c \leq 135$ pour $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Les caractéristiques communes à ces composés sont les suivantes :

- les éléments présents, en particulier le cuivre, peuvent posséder plusieurs degrés d'oxydation,
- la structure cristalline est feuilletée, de type perovskite,
- les phases supraconductrices peuvent passer, en fonction de la température, de l'état semi-conducteur à l'état métallique.

6.2. Expérience

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est le plus simple à préparer et ses conditions de préparation ne présentent pas de risque toxique. La technique de préparation est celle des matériaux céramiques obtenus par frittage de poudres.

Produits

Pour obtenir le composé souhaité, il est nécessaire de peser exactement, avec précision, les produits de départ qui doivent être soigneusement séchés avant pesée :

- oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
- carbonate de baryum BaCO_3 ou autres sels ou oxydes de baryum : BaO , BaO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, BaCH_3CO_2 ,
- oxyde de cuivre (II) CuO ou hydroxycarbonate $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

Matériel

- Four tubulaire 1000°C .
- Dioxygène.

- Mortier en agate.
- Pastilleuse.

Risques et précautions particuliers

Aucun.

Expérience

Afin de préparer 2 g de composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, nous pesons 0,339 g de Y_2O_3 , 1,185 g de BaCO_3 et 0,716 g de CuO que nous broyons dans un mortier en agate. Après homogénéisation du mélange broyé, celui-ci est pressé dans une pastilleuse. Notre équipement nous permet d'obtenir ainsi des pastilles de 12 mm de diamètre. La pastille est ensuite chauffée, à l'air, à 920-950°C, pendant au moins vingt-quatre heures. Afin d'éviter la décomposition des cuprates, la température de 950°C ne doit pas être dépassée. Après refroidissement, la pastille est broyée, toujours dans un mortier en agate, puis une nouvelle pastille est confectionnée. La pastille est de nouveau placée dans un four à 920-950°C. Après au moins vingt-quatre heures de chauffage à l'air, celui-ci est remplacé par du dioxygène pur et la température du four est lentement (en deux à trois heures) diminuée jusqu'à 450°C. A cette température, le chauffage est poursuivi, toujours sous dioxygène, pendant deux à trois heures. Le chauffage est arrêté et l'échantillon est laissé à refroidir, dans le four, sous dioxygène, jusqu'à la température ambiante. Si cette procédure est scrupuleusement respectée, une température critique de 90 K est garantie.

Afin de vérifier la supraconductivité du matériau, à la température de l'azote liquide, le plus simple est de plonger l'échantillon, maintenu par du fil à coudre, dans l'azote liquide. Sa mise en température est très rapide, moins d'une minute. En présentant, rapidement un aimant (successivement les deux pôles) près de l'échantillon, on constate que l'échantillon est repoussé par l'aimant quel que soit le pôle présenté. Une forme adéquate de la pastille peut permettre d'obtenir la lévitation d'un petit aimant. Le matériau élaboré évolue lentement au cours du temps et, en quelques mois, il peut perdre ses propriétés supraconductives, à la température de l'azote liquide

7. LE RECYCLAGE DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES

Le cuivre et ses alliages qui ne se dégradent pas au cours du temps, peuvent être facilement récupérés puis recyclés. On considère qu'après une durée d'utilisation variable (environ huit ans pour les radiateurs automobiles, trente à quarante ans pour les câbles, soixante à quatre-vingts ans pour le cuivre utilisé dans le bâtiment) 75 %

du cuivre en circulation est récupérable. Par exemple, la part du cuivre recyclé dans la consommation française est d'environ 30 %.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide, les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux*», sixième édition, 1994, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [2] Documents du Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages - 30, avenue de Messine - 75008 PARIS.
- [3] «*Les propriétés du cuivre et ses alliages*», Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages, 1992.
- [4] «*Métallurgie du cuivre*», Techniques de l'Ingénieur, 1991.
- [5] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et D. FOUSSE : «*Une vie de fer-blanc*», B.U.P. n° 763, 88, 1994, 627.
- [6] D. LANDOLT : «*Corrosion et chimie de surfaces des métaux*», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993, p. 329.
- [7] M. CHÂTELET et R. GUIHAUME : «*Chimie expérimentale*», Armand Colin, 1972, p. 406.
- [8] J. BENARD : «*L'oxydation des métaux*», tome II, Gauthier-Villars, Paris, 1964, pp. 345-355.
- [9] B. CHALMERS : «*Structure et propriétés des solides*», Masson, 1987, pp. 69-70 et pp. 109-128.
- [10] A. GUINIER : «*La structure de la matière*», Hachette-CNRS, 1980.
- [11] A. GUINIER et R. JULLIEN : «*La matière à l'état solide*», Hachette-CNRS, 1987, pp. 196-233.
- [12] M. J. GESELBRACHT, A. B. ELLIS, R. L. PENN, G. C. LISENSKY et D. S. STONE : «*Mechanical properties of metals*», JCE, 71 (1994) 254.
- [13] J. C. BEDNORZ et K. A. MÜLLER, Z. Physik., B-64 (1986) 189.