

Les laitons au bismuth : une alternative aux laitons au plomb ?

V. Laporte, D. Scherer et A. Mortensen

*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de Métallurgie Mécanique
EPFL STI IMX LMM, Station 12, CH-1015 Lausanne, SUISSE
vincent.laporte@epfl.ch, doris.scherer@epfl.ch, andreas.mortensen@epfl.ch*

RESUME

Les normes environnementales régissant la production et l'utilisation d'alliages contenant du plomb réduisent régulièrement les teneurs en plomb autorisées. Dans le cas des laitons utilisés en plomberie, le plomb ajouté afin de faciliter l'usinage du matériau doit être remplacé par un autre élément (non toxique) conduisant également à une excellente usinabilité. Les laitons au bismuth représentent une alternative potentielle. Les propriétés mécaniques des deux laitons suivants sont ainsi comparées à l'aide d'essais de traction : CuZn29Pb1 et CuZn29Bi1. Si ces propriétés sont comparables à la température ambiante, le laiton au bismuth présente une résistance mécanique et une ductilité très nettement inférieures à celles du laiton au plomb lorsque les essais sont effectués à 400°C, température à laquelle le plomb et le bismuth sont tous deux liquides. Cette réduction des propriétés mécaniques peut être reliée aux différences constatées sur les microstructures des deux alliages susnommés.

INTRODUCTION

Les laitons de décolletage représentent la part la plus importante de la production des alliages de cuivre (voir : Centre d'Information du Cuivre, Laitons et alliages, www.cuivre.org). Ces alliages constitués principalement de cuivre, de zinc et de plomb sont utilisés dans des domaines d'application allant de l'automobile à l'électroménager en passant par la robinetterie et la construction électrique. Une propriété fondamentale de ces alliages est leur excellente aptitude à l'usinage, en particulier à grande vitesse. Cette propriété est attribuée à la présence d'inclusions de plomb (le plomb est essentiellement insoluble dans le laiton) qui « cassent » les copeaux d'usinage tout en faisant office de lubrifiant de par leur faible point de fusion (327°C). Cependant, l'Union Européenne, les Etats-Unis et Le Japon visent à réduire considérablement les quantités de plomb utilisés dans les biens de consommation, en particulier dans le domaine de la plomberie. L'exposition régulière au plomb peut, en effet, entraîner de nombreux problèmes de santé (regroupés sous le terme de "saturnisme"), et l'utilisation de cet élément d'alliage est donc soumise à une réglementation de plus en plus stricte. La métallurgie (en particulier la fonderie des alliages de cuivre) est ainsi en première ligne sur la liste des secteurs concernés par ces mesures (source : INRS).

Une alternative envisageable à l'utilisation du plomb dans les laitons de décolletage consiste en son remplacement par le bismuth. Ce dernier ne présente pas les mêmes risques pour la santé, tout en possédant des caractéristiques communes avec le plomb : un faible point de fusion (271°C) et une solubilité quasi-nulle dans le cuivre et le zinc, donc, a priori, dans le laiton. Le bismuth est, par exemple, déjà utilisé en remplacement du plomb dans le domaine des alliages pour soudures en microélectronique [1]. Les laitons au bismuth font ainsi l'objet d'études approfondies dans l'optique du remplacement des laitons au plomb en plomberie, notamment Outre-atlantique avec la mise au point des Envirobrass® (anciennement SeBiLOY®) contenant du sélénium et du bismuth [2, 3]. Ces alliages moulés présentent des propriétés comparables à celles des laitons classiques au plomb aussi bien en termes d'usinabilité qu'en termes de propriétés mécaniques à la température ambiante. Cependant, le bismuth est reconnu comme une des pires impuretés conduisant à la fragilisation du cuivre par l'intermédiaire d'une ségrégation intergranulaire fragilisante forte [4-7]. La présente étude a pour but de comparer les propriétés mécaniques d'un laiton au plomb et d'un laiton au bismuth et de relier les éventuelles différences aux microstructures des alliages.

ANGLE DIEDRE DES INCLUSIONS INTERGRANULAIRES DE METAL LIQUIDE

Les laitons au plomb (respectivement : bismuth) contiennent des inclusions de plomb (respectivement : bismuth) qui deviennent liquides au-dessus de 327°C (respectivement : 271°C). Lorsqu'elles sont situées aux joints de grains, ces inclusions prennent une forme lenticulaire définie par l'équilibre capillaire, dont le paramètre principal est le rapport entre l'énergie du joint de grains γ_{gb} et l'énergie d'interface solide - liquide γ_{SL} , lequel dicte leur angle dièdre ϕ (figure 1) selon :

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \text{Equation 1}$$

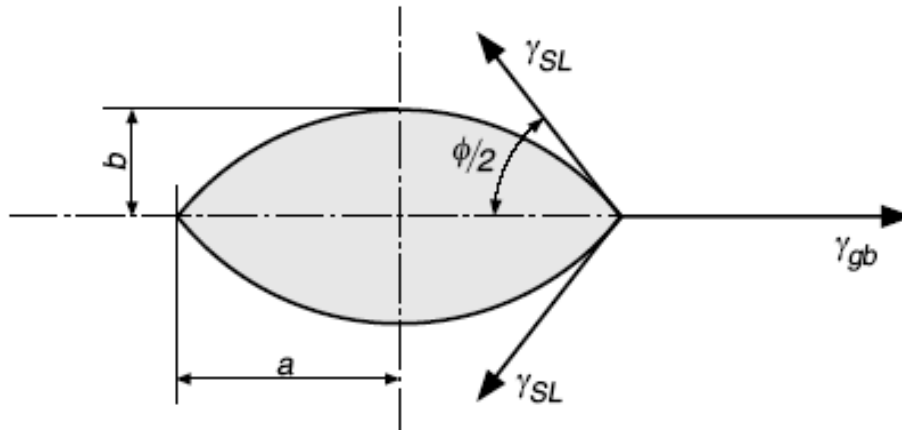


Figure 1. Représentation schématique de l'équilibre capillaire régissant la forme d'une inclusion intergranulaire de métal liquide.

La méthode classiquement utilisée pour mesurer l'angle dièdre d'un système matrice solide – inclusion de métal liquide à une température T consiste à observer des dizaines d'inclusions intergranulaires sur une coupe métallographique d'un échantillon trempé afin de mesurer ses dimensions a et b (figure 1). L'angle dièdre de chaque inclusion considérée est ensuite obtenu à l'aide de l'équation 2 ci-dessous [8]. L'angle dièdre du système est ensuite pris égal à la médiane des valeurs obtenues sur l'ensemble des inclusions examinées [9, 10]. Cette méthode a ses limites, soulignées par ailleurs au cours de cette conférence [11].

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \quad \text{Equation 2}$$

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons choisi d'étudier deux laitons monophasés : CuZn29Pb1 et CuZn29Bi1 respectivement nommés par la suite CZ-Pb et CZ-Bi. Ces deux alliages ont été préparés à partir des matériaux suivants : cuivre pur 5N8, bismuth pur 5N, plomb pur 5N et préalliage binaire E62 Cu-Zn pur fourni par l'entreprise Swissmetal ; leur composition est indiquée dans le tableau 1. Les laitons étudiés ont été obtenus par fusion et coulée des matériaux de base à l'aide d'un four à induction. La coulée a eu lieu sous atmosphère d'argon dans un moule en cuivre permettant d'obtenir des billettes de diamètre 20mm et de hauteur 70mm. Les compositions des alliages étudiés, mesurées par analyse ICP sont indiquées dans le tableau 1.

Alliage	%massique Cu	%massique Zn	%massique Pb	%massique Bi
E62 : CuZn37	63.2	reste	-	-
CZ-Pb : CuZn29Pb1	70.2	reste	0.97	-
CZ-Bi : CuZn29Bi1	70.1	reste	-	0.94

Tableau 1 : compositions massiques des alliages étudiés (obtenus par analyse ICP)

Les billettes obtenues sont ensuite tournées à un diamètre de 19mm afin d'obtenir un état de surface lisse avant leur extrusion à chaud. L'alliage CZ-Pb a ainsi été extrudé à 800°C jusqu'au diamètre 8mm avant d'être étiré à froid jusqu'au diamètre 6.5mm. De son côté, l'alliage CZ-Bi a été directement extrudé à 800°C jusqu'au diamètre 6.5mm, son étirage à froid s'étant avéré impossible. On obtient donc des tiges de

diamètre 6.5mm à partir desquelles sont usinées des rondelles pour analyse microstructurale et des éprouvettes de traction M6Ø4 (figure 2).

Les traitements thermiques (2h à 800°C suivis de 48h à 400°C puis d'une trempe à l'eau) ont ensuite été réalisés sous atmosphère d'argon dans des tubes en quartz scellés afin de réduire l'oxydation, que ce soit sur les rondelles ou sur les éprouvettes de traction. Le traitement de 2 heures à 800°C permet aux échantillons de présenter une structure recristallisée stable à plus basse température. Le traitement ultérieur de 48 heures à 400°C suivi d'une trempe à l'eau permet aux inclusions de métal liquide d'atteindre leur état d'équilibre à 400°C [12].

Les caractérisations microstructurales ont été obtenues par observation au microscope optique et électronique après polissage mécanique et attaque chimique avec une solution de composition suivante : 100ml H₂O, 20g K₂S₂O₅ et 11ml Na₂S₂O₅. Enfin, les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine hydraulique MFL UTS à différentes vitesses de déformation imposées, à la température ambiante et à 400°C à l'aide d'un four à lampes. Immédiatement après rupture à 400°C, les surfaces de rupture sont refroidies par un jet d'argon afin de limiter l'oxydation et faciliter leur observation par microscopie électronique à balayage.

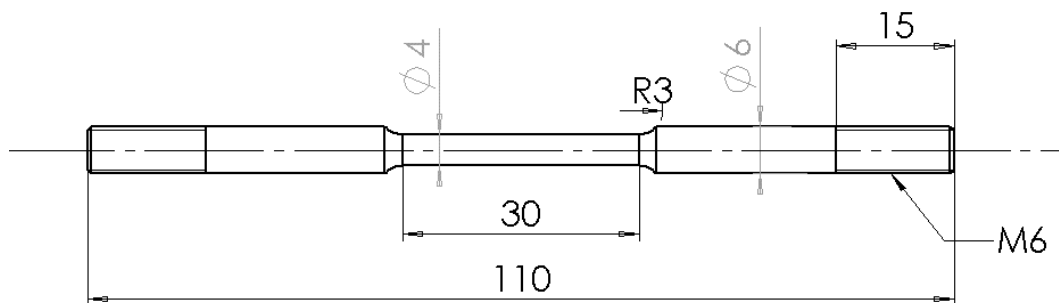


Figure 2. Géométrie des éprouvettes de traction M6Ø4 utilisées au cours de cette étude.

RESULTATS

Dans un premier temps, nous avons évalué qualitativement l'usinabilité des deux alliages coulés en tournant les fils de diamètre 6.5mm dans des conditions identiques et en comparant les copeaux obtenus. Les tailles de copeaux obtenues sont sensiblement identiques et leurs nombres témoignent d'une bonne usinabilité (figure 3). On peut donc en déduire que le bismuth représente bien un remplaçant potentiel du plomb en vue de faciliter le décolletage des laitons.

a) CZ-Bi



b) CZ-Pb



Figure 3. Copeaux obtenus après tournage des fils de laitons obtenus dans des conditions de coupe identiques.

Les microstructures ont ensuite été analysées selon la méthode métallographique classique décrite ci-dessus afin d'obtenir l'angle dièdre des inclusions de plomb (respectivement : bismuth) dans l'alliage CZ-Pb

(respectivement : CZ-Bi). Les valeurs médianes obtenues sont : 117° pour CZ-Pb et 80° pour CZ-Bi. Les inclusions de bismuth sont donc plus étalées le long des joints de grains : elles « mouillent » davantage les joints de grains de la matrice Cu-Zn. Cette différence peut être imputée à l'énergie d'interface solide – liquide si l'on suppose que l'énergie des joints de grains est la même pour ces deux alliages (supposition qui suppose que la ségrégation des deux atomes ne mène pas à un abaissement très différent de l'énergie des joints de grains de la matrice Cu-Zn). On peut ainsi estimer une valeur du rapport des énergies d'interface solide – liquide selon la composition du liquide (plomb ou bismuth) :

$$\frac{\gamma_{SL}(CZ - Pb)}{\gamma_{SL}(CZ - Bi)} = \frac{\cos\left(\frac{80^\circ}{2}\right)}{\cos\left(\frac{117^\circ}{2}\right)} \approx 1.5 \quad \text{Equation 3}$$

La figure 4 présente les courbes de traction obtenues à 20°C sur les deux alliages pour une vitesse de déformation imposée à 10^{-3}s^{-1} . Les propriétés mécaniques (limite d'élasticité, contrainte maximale et allongement à rupture) des deux alliages sont comparables. On constate également la présence de striations sur les courbes (très visibles dans le cas du laiton au bismuth) symptomatiques du phénomène Portevin-Le Chatelier déjà observé sur les alliages cuivre-zinc [13-15].

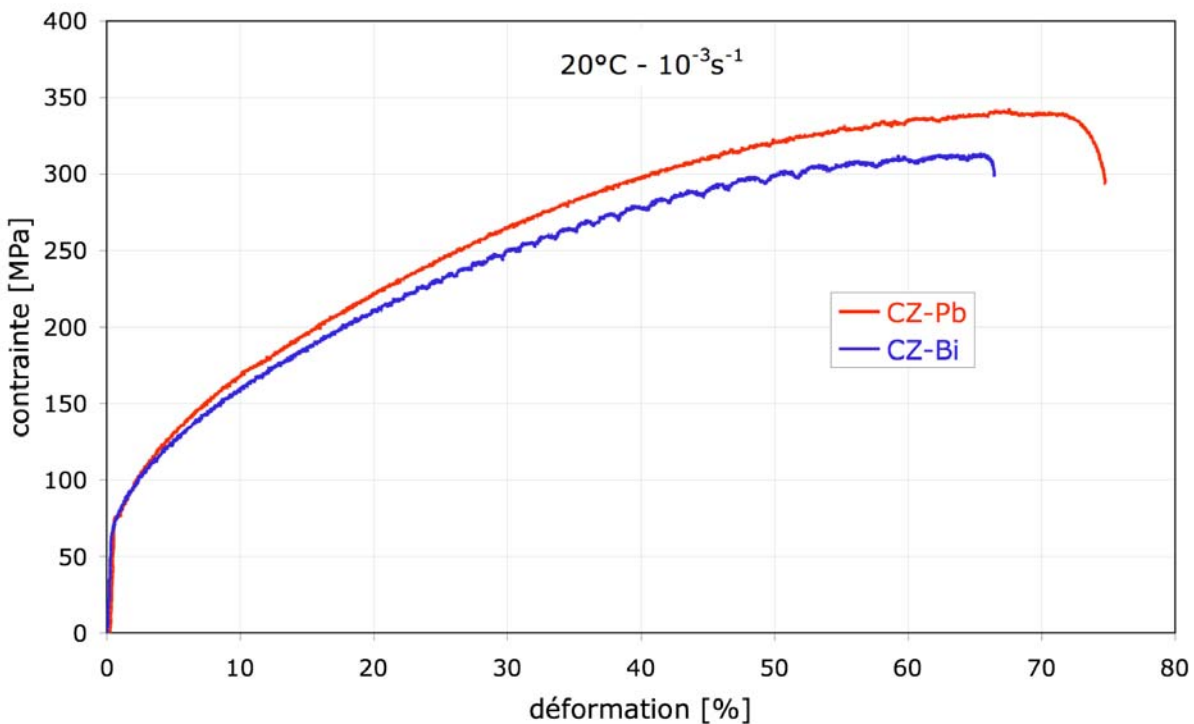


Figure 4. Courbes de traction obtenues à 20°C et avec une vitesse de déformation imposée à 10^{-3}s^{-1} pour les deux alliages CZ-Pb (CuZn29Pb1) et CZ-Bi (CuZn29Bi1) après revenu à 400°C et trempe.

La figure 5 présente les courbes de traction obtenues à 400°C et pour une vitesse de déformation imposée à 10^{-1}s^{-1} . La différence entre les deux alliages est ici spectaculaire, avec une disparition de toute plasticité visible pour le laiton au bismuth. Le tableau 2 récapitule toutes ces propriétés mécaniques ainsi que l'angle dièdre des inclusions intergranulaires obtenu à 400°C.

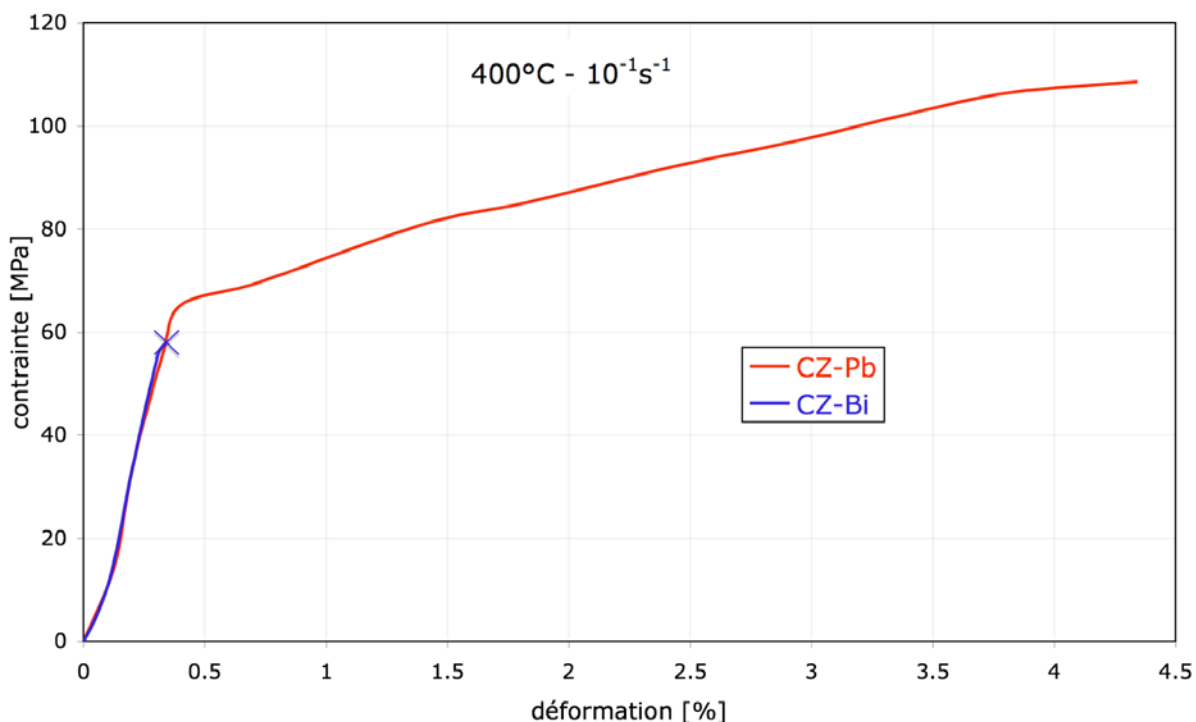


Figure 5. Courbes de traction obtenues à 400°C et avec une vitesse de déformation imposée à 10^{-1}s^{-1} pour les deux alliages CZ-Pb (CuZn29Pb1) et CZ-Bi (CuZn29Bi1) après revenu à 400°C et trempe.

	$20^{\circ}\text{C} - 10^{-3}\text{s}^{-1}$			$400^{\circ}\text{C} - 10^{-1}\text{s}^{-1}$			
	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	ϵ_R [%]	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	ϵ_R [%]	ϕ
CZ-Pb	70	340	75	62	109	4.3	117°
CZ-Bi	60	311	67	56	58	0.3	80°

Tableau 2 : propriétés mécaniques des alliages testés en traction

Les faciès de rupture obtenus à 400°C sont intergranulaires et montrent la présence de nombreuses inclusions pleines ou vides sur les plages intergranulaires (figure 6) ; toutefois, des différences apparaissent entre les deux alliages :

- Les tailles des grains et des inclusions intergranulaires sont visiblement supérieures dans le cas du laiton au bismuth. Ces différences ont également été constatées sur les coupes métallographiques.
- Les traces de plasticité sont quasiment absentes le long de la surface de rupture du laiton au bismuth : pas ou peu d'émergence de lignes de glissement et pas de glissement intergranulaire.

a) CZ-Bi

b) CZ-Pb

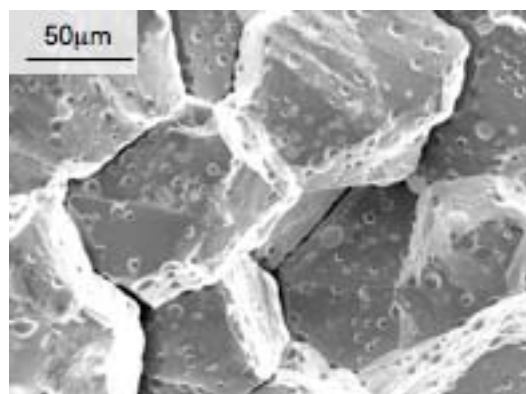
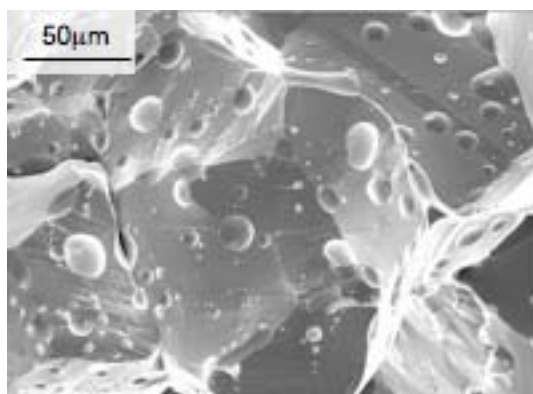


Figure 6. Surfaces de rupture observées au microscope électronique à balayage après traction à 400°C.

DISCUSSION

A 350°C, les angles dièdres mesurés par Morgan valent 90° pour le système Cu-Pb, respectivement 20° pour le système Cu-Bi [16]. D'un autre côté et toujours à 350°C, les angles dièdres mesurés par Passerone valent 90° pour le système Zn-Pb [17], respectivement 70° pour le système Zn-Bi [18]. Ainsi, la différence constatée entre les angles dièdres mesurés sur les deux alliages se retrouve également sur les systèmes Cu-Pb et Cu-Bi d'une part et Zn-Pb et Zn-Bi d'autre part. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3 avec les angles dièdres mesurés lors de cette étude (sa troisième ligne est calculée en supposant l'énergie de joint de grains constante pour un métal donné). L'énergie d'interface solide – liquide est donc systématiquement inférieure lorsque le bismuth est substitué au plomb, résultant en des inclusions possédant un angle dièdre plus faible.

		Matrice		
		Métal Liquide	Cuivre pur à 350°C [16]	Zinc pur à 350°C [17, 18]
Angle Dièdre	Plomb	90°	90°	117°
	Bismuth	20°	70°	80°
	$\frac{\gamma_{SL}(Matrice - Pb)}{\gamma_{SL}(Matrice - Bi)}$	1.4	1.2	1.5

Ces constatations ne sont valables qu'en faisant abstraction de l'anisotropie de l'énergie des joints de grains au sein d'un même matériau. Il est bien clair que l'angle dièdre indiqué dans ce qui précède ne représente qu'un angle moyen car chaque joint de grains possède une énergie bien définie et différente de celle de son voisin. Une nouvelle méthode de mesure 3D de l'angle dièdre d'une inclusion de plomb individuelle dans le cuivre permet de s'affranchir du besoin de moyenner les mesures et peut ainsi rendre compte de cette anisotropie (cependant son adaptation au bismuth s'est avérée difficile) [19]. Une étude est actuellement menée afin de relier la dispersion des angles dièdres obtenus sur un même échantillon à la dispersion des énergies des joints de grains [11].

Les propriétés mécaniques des deux laitons sont certes comparables lorsqu'elles sont évaluées à l'aide d'essais de traction à la température ambiante, mais il nous a été impossible de déformer à froid (laminage-étirage) le laiton au bismuth immédiatement après son extrusion à chaud. Le bismuth peut donc fragiliser le laiton dès la température ambiante dans certaines conditions. Cela n'est pas surprenant dans la mesure où il est connu que la ségrégation intergranulaire du bismuth suffit pour fragiliser le cuivre pur dès la température ambiante, au contraire du plomb [20, 21].

La disparition de toute ductilité constatée à 400°C sur le laiton au bismuth de cette étude a été également constatée sur d'autres laitons au bismuth et cette fragilité à chaud est actuellement un sujet de préoccupations majeur pour la tenue en service de ces alliages [22] ou leur déformabilité à chaud [23]. Cette diminution des propriétés mécaniques pose bien évidemment à son tour des questions importantes pour ce qui est du recyclage de ces métaux.

CONCLUSION

Le remplacement du plomb par le bismuth dans les laitons de décolletage destinés à la plomberie semble se justifier dans la mesure où les microstructures obtenues sont identiques : une matrice de laiton associée à une dispersion d'inclusion de plomb ou bismuth, améliorant considérablement l'usinabilité du laiton. Cependant, l'étude confirme que le bismuth est un élément si fortement fragilisant, en particulier à haute température, que son utilisation conduit à une limitation dans les possibilités d'élaboration et/ou d'utilisation des laitons rendus usinables par le bismuth.

Remerciements

Ce travail représente la synthèse de trois projets de semestre réalisés par des étudiants au sein du Laboratoire de Métallurgie Mécanique de l'EPFL entre 2005 et 2006. Les auteurs tiennent donc à citer et remercier les trois étudiants impliqués dans ces recherches : Michèle Berner, Matthieu Cuénoud et Aurélie

Mottet. D'autre part, la société Swissmetal est également remerciée pour la mise à disposition d'alliages ainsi que pour la réalisation des analyses chimiques des alliages étudiés. Enfin, Emmanuel Vincent et Claudio Penna (de la société Swissmetal) sont chaleureusement remerciés pour un grand nombre de discussions intéressantes sur la métallurgie du cuivre

Références :

- [1] D. M. Jacobson, M. R. Harrison, Lead-free soldering: A progress report, *Gec Journal of Technology*, 14, 2, 98-109, 1997.
- [2] L. V. Whiting, P. D. Newcombe, M. Sahoo, Fluidity of bismuth and selenium-modified red brass, *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 106, 575-580, 1998.
- [3] L. V. Whiting, M. Sahoo, G. Newcombe, R. Zavadil, D. T. Peters, A detailed analysis of mechanical properties of SeBiLOYs I and II, *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 107, 343-351, 1999.
- [4] G. Duscher, M. F. Chisholm, U. Alber, M. Ruhle, Bismuth-induced embrittlement of copper grain boundaries, *Nature Materials*, 3, 9, 621-626, 2004.
- [5] V. Laporte, K. Wolski, P. Berger, A. Terlain, G. Santarini, Diffusion-Controlled Liquid Bismuth Induced Intergranular Embrittlement of Copper, *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, 683-688, 2005.
- [6] R. Schweinfest, A. T. Paxton, M. W. Finnis, Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect, *Nature*, 432, 7020, 1008-1011, 2004.
- [7] W. Sigle, L.-S. Chang, W. Gust, On the correlation between grain boundary segregation, faceting and embrittlement in Bi-doped Cu, *Philosophical Magazine A*, 82, 8, 1595-1608, 2002.
- [8] T. Mori, H. Miura, T. Tokita, J. Haji, M. Kato, Determination of the Energies of 001 Twist Boundaries in Cu with the Shape of Boundary SiO₂ Particles, *Philosophical Magazine Letters*, 58, 1, 11-15, 1988.
- [9] O. K. Riegger, L. H. Van Vlack, Dihedral Angle Measurement, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 218, 5, 933-935, 1960.
- [10] C. A. Stickels, E. E. Huccke, Measurement of Dihedral Angles, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 230, 4, 795-801, 1964.
- [11] D. Scherer *et al.*, Corrélation entre la forme d'inclusions intergranulaires et l'énergie de joints de grains dans un alliage Cu-1PB, paper presented at the Matériaux 2006, Dijon 2006.
- [12] L. Felberbaum, A. Mortensen, Capillary shape equilibration of liquid inclusions embedded in a partly soluble solid, *Scripta Materialia*, 55, 955-958, 2006.
- [13] J. Baruch, S. R. Bodner, Internal-Friction during Repeated Discontinuous Yielding of Metals, *Materials Science and Engineering*, 14, 1, 81-87, 1974.
- [14] L. G. Xiao, On the Phenomena Related to the Dynamic Strain Aging in Alpha-Brass, *Scripta Metallurgica*, 22, 2, 179-182, 1988.
- [15] J. M. Robinson, M. P. Shaw, Microstructural and mechanical influences on dynamic strain aging phenomena, *International Materials Reviews*, 39, 3, 113-122, 1994.
- [16] W. A. Morgan, The effects of stress on interactions between solid and liquid metals and alloys, *Doctoral Thesis*, St. Catharine's College 1954.
- [17] A. Passerone, N. Eustathopoulos, P. Desre, Interfacial-Tensions in Zn, Zn-Sn and Zn-Sn-Pb Systems, *Journal of the Less-Common Metals*, 52, 1, 37-49, 1977.
- [18] A. Passerone, R. Sangiorgi, N. Eustathopoulos, P. Desré, Microstructure and interfacial tensions in Zn-In and Zn-Bi alloys, *Metal Science*, 13, 359-365, 1979.
- [19] L. Felberbaum, A. Rossoll, A. Mortensen, A stereoscopic method for dihedral angle measurement, *Journal of Materials Science*, 40, 12, 2005.
- [20] M. Sanchez Medina, R. Sangiorgi, N. Eustathopoulos, On the embrittlement of Cu by Liquid Pb Inclusions, *Scripta Materialia*, 15, 7, 737-738, 1981.
- [21] E. Voce, A. P. C. Hallows, The mechanism of the embrittlement of deoxidized copper by bismuth, *Journal of the Institute of Metals*, 73, 323-376, 1947.
- [22] M. Sadayappan, J. P. Thomson, M. Sahoo, H. T. Michels, High temperature properties of Bi-containing copper alloys for plumbing applications, paper presented at the Copper'06, Compiègne 2006.
- [23] Y. H. Jang, S. S. Kim, S. Z. Han, Effect of misch metal on elevated temperature tensile ductility of the Cu-Zn-Bi alloy, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 36A, 4, 1060-1065, 2005.