

1.1 LES PROCÉDÉS D’AFFINAGE DU CUIVRE

L’extraction du cuivre s’effectue à partir de minerais oxydés ou sulfurés. Les minerais sulfurés représentent plus de 80% de la production mondiale et sont traités par pyrométallurgie. Les minerais oxydés sont traités par hydrométallurgie.

Le métal obtenu à partir des minerais sulfurés, appelé “blister” est encore impur et titre entre 98 et 99,5% de cuivre. Les procédés d’affinage ont pour but de produire à partir du “blister” un cuivre de haute pureté dont la teneur minimale en cuivre est de 99,9%. Deux types de traitements sont appliqués : l’affinage thermique et l’affinage électrolytique, ce dernier étant de loin le plus répandu.

1.1.1 L’affinage thermique

On met à profit dans cette opération, la plus grande affinité de l’oxygène pour les impuretés que pour le cuivre. On réalise donc une fusion oxydante en four à réverbère lors de laquelle la plupart des impuretés sont oxydées, puis éliminées soit par volatilisation (Zn - As - Sb) soit par scorification (Be - Fe - Ni - Co - Sn - Pb).

Une partie du cuivre s’oxyde en Cu_2O que l’on réduit par “perchage” en introduisant des troncs d’arbres verts qui dégagent par pyrogénéation H_2 et CO .

Le cuivre obtenu par ce procédé a l’inconvénient de contenir des porosités, ce qui réduit son champ d’application dans l’industrie. Par ailleurs ce cuivre contient des traces d’impuretés, comme Si, Se, Te, As, Pb, Ni, Co, qui diminuent les conductivités électrique et thermique, et qui rendent la transformation délicate.

Ce procédé n’est plus beaucoup utilisé.

1.1.2 L’affinage électrolytique

C’est le procédé de base de production de cuivre raffiné. Il consiste à dissoudre électrochimiquement le “blister” coulé sous forme d’anodes, par le procédé d’anode soluble.

Le cuivre affiné se dépose sur les cathodes alors que la plupart des impuretés comme Zn, Fe, Ni, Co, Sn, Pb restent dans le bain sans se déposer.

Ag, Au et Pt, insolubles dans l’électrolyte CuSO_4 , s’accumulent dans les boues, tandis que As, Sb, Bi qui se déposent en partie sur les cathodes devront être éliminés ultérieurement.

Ces cathodes, constituées de cuivre de haute pureté, sont directement utilisables dans les charges de fonderie, mais, en raison de leur état de surface, de la présence de porosités et d’inclusions d’électrolyte, ne peuvent être directement transformées par laminage ou filage et doivent être refondues.

1.1.3 La refusion

Pour avoir à la fois le cuivre pur à 99,9% ou davantage et les meilleures caractéristiques de plasticité, on refond ultérieurement, suivant différents procédés, les cathodes obtenues par affinage électrolytique ou les lingots obtenus par affinage thermique. On obtient ainsi les différentes qualités de cuivre utilisées dans l’industrie et les différentes formes d’ébauches destinées à la transformation.

1.2 LES DIFFÉRENTES NUANCES DE CUIVRE

L’opération de refusion conduit, sans précautions particulières, à la dissolution dans le métal liquide de faibles quantités d’oxygène dont la présence est tolérable ou non suivant les applications.

On est amené à disposer dans certains cas de nuances de cuivre sans oxygène obtenues :

- soit par l’utilisation d’un désoxydant au cours de la refusion,
- soit par une protection efficace contre l’oxydation tant que le métal est à l’état liquide.

On distingue ainsi trois principales catégories de cuivre suivant la présence ou non d’oxygène et son mode d’élimination :

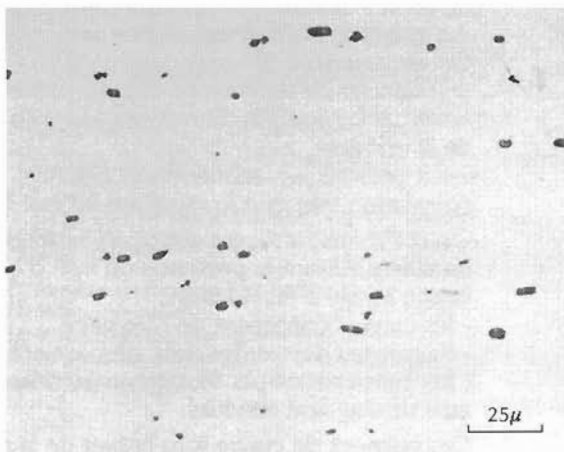
- les cuivres contenant de l’oxygène,
- les cuivres désoxydés avec désoxydant résiduel,
- les cuivres exempts d’oxygène ou désoxydés sans désoxydant résiduel.

Ces nuances de cuivre font l’objet de la norme NF A 51-050.

1.2.1 Les cuivres contenant de l'oxygène

Introduit au cours des opérations de fusion et de coulée, l'oxygène est présent à des teneurs de quelques centaines de parties par million (100 ppm = 0,01%) et confère au cuivre des caractéristiques et aptitudes particulières. La structure micrographique fait apparaître de petits globules d'oxyde cuivreux Cu_2O , dénommés oxydules, comme représenté sur la photo 1. En se combinant au moins partiellement avec certaines impuretés présentes, l'oxygène atténue l'effet néfaste de ces dernières sur la conductivité électrique ; l'oxygène, en revanche abaisse la température d'adoucissement. La présence d'oxygène rend le cuivre impropre aux opérations nécessitant un chauffage à température supérieure à 300 °C en atmosphère réductrice contenant de l'hydrogène dont la vitesse de diffusion est grande à ces températures. La réduction de l'oxydure Cu_2O par H_2 conduit à la formation de H_2O totalement insoluble, ce qui se traduit par de graves décohésions. Cette "fragilisation par l'hydrogène" est illustrée par la micrographie de la photo 2. La présence des particules de Cu_2O tend à réduire légèrement l'aptitude à la déformation à froid du métal, mais seulement dans les cas les plus difficiles tels que le pliage en long (arête du pli dans le sens du laminage) des tôles très écrouies.

Photo 1

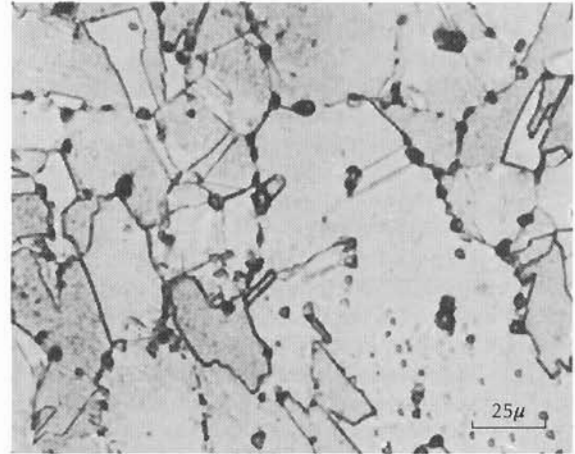


Cuivre Cu-a1 - Mise en évidence de l'oxydure Cu_2O

Les nuances disponibles dans cette catégorie dépendent du procédé d'affinage :

- Le procédé électrolytique donne le métal le plus pur désigné Cu-a1.
- Le procédé thermique fournit les deux nuances Cu-a2 et Cu-a3.

Photo 2



Cuivre Cu-a1, après traitement à 850 °C dans H_2 pur. Mise en évidence de la décohésion intergranulaire.

► Le cuivre électrolytique Cu-a1

Il correspond à la désignation ISO : Cu-ETP (Electrolytic Tough-Pitch).

Cette qualité a une composition définie par une teneur minimale en cuivre de 99,90% et une conductivité électrique minimale à l'état recuit à 20 °C, de 100% IACS (International Annealed Copper Standard). Sa résistivité est de $1,7241 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Cette valeur, qui correspond à une résistance de 0,15328 Ω pour un fil de 1 m de long pesant 1 g, a été retenue en 1913 par la Commission Electrotechnique Internationale comme étalon de résistivité. La conductivité électrique du cuivre à 100% IACS est de 58 MS/m* dans le système d'unité international. Les fourchettes de concentrations d'impuretés rencontrées dans la pratique pour cette nuance de cuivre sont les suivantes pour chaque élément cité :

O_2	200 à 400 ppm
Ag	5 à 20 ppm
S, Fe, Ni	5 à 15 ppm
As, Se, Sn, Pb	1 à 5 ppm
Te, Au, Bi	< 1 ppm

* 1 MS/m = 1 m/($\Omega \cdot \text{mm}^2$)

► **Le cuivre thermique Cu-a2**

Il correspond à la désignation ISO : Cu-FRHC (Fire Refined High Conductivity). Cette qualité possède les mêmes critères de composition et de conductivité électrique que le Cu-a1, mais contient plus d'impuretés, notamment celles qui sont nuisibles à la transformation à chaud comme Se, Te, Pb.

► **Le cuivre thermique Cu-a3**

Il correspond à la désignation ISO : Cu-FRTP (Fire Refined Tough-Pitch). Encore moins pure que le Cu-a2, cette nuance a une composition minimale en cuivre de 99,85 %, la conductivité n'étant pas garantie. Cette catégorie de cuivre est principalement réservée à l'élaboration d'alliages de fonderie.

1.2.2 Les cuivres désoxydés

Il s'agit de cuivres affinés électrolytiquement ou thermiquement.

La désoxydation du cuivre est obtenue en fonderie par addition de phosphore par l'intermédiaire de phosphure de cuivre, ce qui a pour conséquence l'absence de fragilisation en atmosphère réductrice et donc une bonne soudabilité.

L'excès volontaire de phosphore, très avide d'oxygène, se dissout dans le métal avec comme résultat une diminution sensible de la conductivité et une augmentation de la température de recuit.

Un essai normalisé (norme NF A 05-112) permet l'identification d'un cuivre désoxydé. Ce test consiste à chauffer un échantillon de métal à 850 °C pendant 30 mn en atmosphère d'hydrogène, puis à contrôler l'absence de fragilisation par un essai de pliage à 180°.

Il existe dans cette catégorie, deux nuances, dont la teneur minimale garantie en cuivre est 99,90 %.

► **Le cuivre Cu-b1**

Il correspond à la désignation ISO : Cu-DHP (Phosphorus Deoxidised High Residual Phosphorus). Il contient de 0,013 à 0,050 % (130 à 500 ppm) de phosphore. Sa conductivité électrique se situe entre 70 et 90 % IACS. Il est principalement utilisé dans la fabrication de tubes sanitaires et de laminés pour toiture.

► **Le cuivre Cu-b2**

Il correspond à la désignation ISO : Cu-DLP (Phosphorus Deoxidised Low Residual Phosphorus). La teneur en phosphore est de 0,004 à 0,012 % (40 à 120 ppm), ce qui permet d'obtenir une conductivité électrique comprise entre 85 et 98 % IACS. Ce cuivre représente un compromis conductivité-rétention d'écroûissage qui en fait un matériau souvent utilisé pour la fabrication de supports de composants électroniques.

1.2.3 Les cuivres exempts d'oxygène

Ces cuivres, affinés par voie électrolytique, ont été refondus au four à induction et coulés sous atmosphère inerte ou désoxydés sans désoxydant résiduel. Ils réunissent les avantages des deux catégories précédentes : hautes conductivités électrique et thermique et insensibilité aux atmosphères réductrices. Leur résistivité maximale imposée est la même que celle du cuivre Cu-a1. Ces cuivres sont obtenus grâce à deux techniques différentes : l'une, d'origine américaine, consiste à effectuer toutes les opérations de fonderie sous atmosphère réductrice ; elle conduit aux cuivres de marque OFHC (Oxygen Free High Conductivity).

L'autre, d'origine allemande, consiste à introduire une quantité contrôlée de désoxydant ; elle conduit aux cuivres de marque BE58. Il existe deux nuances de cuivre exempt d'oxygène qui se distinguent par leur niveau de pureté :

► **Le cuivre Cu-c1**

Il correspond à la désignation ISO : Cu-OF (Oxygen Free). La teneur minimale en cuivre est de 99,95 % et la conductivité minimale garantie est de 100 % IACS à l'état recuit à 20 °C. Ce cuivre ne se distingue du Cu-a1 que par l'absence d'oxygène, les autres impuretés se trouvant aux mêmes teneurs moyennes. Cette nuance satisfait à l'essai de pliage à 180° après un chauffage en atmosphère d'hydrogène (NF A 05-112).

► Le cuivre Cu-c2

Il correspond à la désignation ISO : Cu-OFE (Oxygen Free Electronic Grade).

Ce cuivre est caractérisé par une teneur minimale de 99,99% de cuivre, soit un total d'impuretés inférieur à 100 ppm, et une conductivité minimale de 101% IACS à l'état recuit à 20 °C. Des teneurs maximales sont données pour 10 impuretés. Il satisfait à un essai de 10 pliages alternés après chauffage en atmosphère d'hydrogène (NF A 05-112).

Les deux nuances Cu-c1 et Cu-c2 conviennent dans bon nombre d'applications scientifiques, la qualité Cu-c2 offrant la meilleure tenue aux vides poussés.

1.3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CUIVRE

Le cuivre est le 29^e élément du tableau périodique des éléments. C'est un métal de teinte rouge caractéristique, dont les principales propriétés

physiques sont les suivantes :

- Numéro atomique 29,
- Masse atomique 63,547 g (69,1% d'isotope 63 et 30,9% d'isotope 65),
- Réseau cubique à faces centrées de maille $a = 3,61 \text{ \AA}$ à 0 °C,
- Coefficient de dilatation thermique linéaire moyen :
 - entre 20 et 100 °C : $16,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,
 - entre 20 et 300 °C : $17,7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,
 - entre 20 et 500 °C : $18,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,
- Température d'ébullition 2578 °C,
- Capacité thermique massique à 20 °C : 385 J/(kg.K),
- Enthalpie de fusion 205 000 J/kg,
- Matériau diamagnétique, susceptibilité magnétique : $-8,6 \cdot 10^{-8}$,
- Potentiel normal d'oxydo-réduction :
 - $E^0 (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,340 \text{ V/ENH}^*$
 - $E^0 (\text{Cu}/\text{Cu}^+) = 0,521 \text{ V/ENH}^*$
 - $E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0,154 \text{ V/ENH}^*$.

* ENH Electrode Normale à Hydrogène

Les propriétés les plus influencées par la qualité du cuivre sont reportées dans le tableau suivant :

Propriétés physiques du cuivre					
	Cu-a1 Cu-a2	Cu-b1	Cu-b2	Cu-c1	Cu-c2
Température de fusion (°C)	1 065 à 1 083 ⁽¹⁾	1 083	1 083	1 084	1 084 ⁽⁴⁾
Masse volumique à 20 °C (kg/dm ³)	8,89 à 8,92 ⁽¹⁾	8,94	8,94	8,94	8,94
Conductivité thermique à 20 °C (W/(m.K))	389	328	362	389	392
Conductivité électrique à 20 °C (% IACS)	100 ⁽²⁾	70 à 90 ⁽³⁾	85 à 98 ⁽³⁾	100 ⁽²⁾	101 ⁽²⁾
Résistivité électrique à 20 °C (10 ⁻⁸ Ω.m)	1,7	2,2	1,9	1,7	1,7
Coefficient de température de la résistivité de 0 à 100 °C (10 ⁻³ /°C)	3,9	3,1	3,6	3,9	3,9

(1) Variable en fonction de la teneur en O₂

(2) Valeur minimale

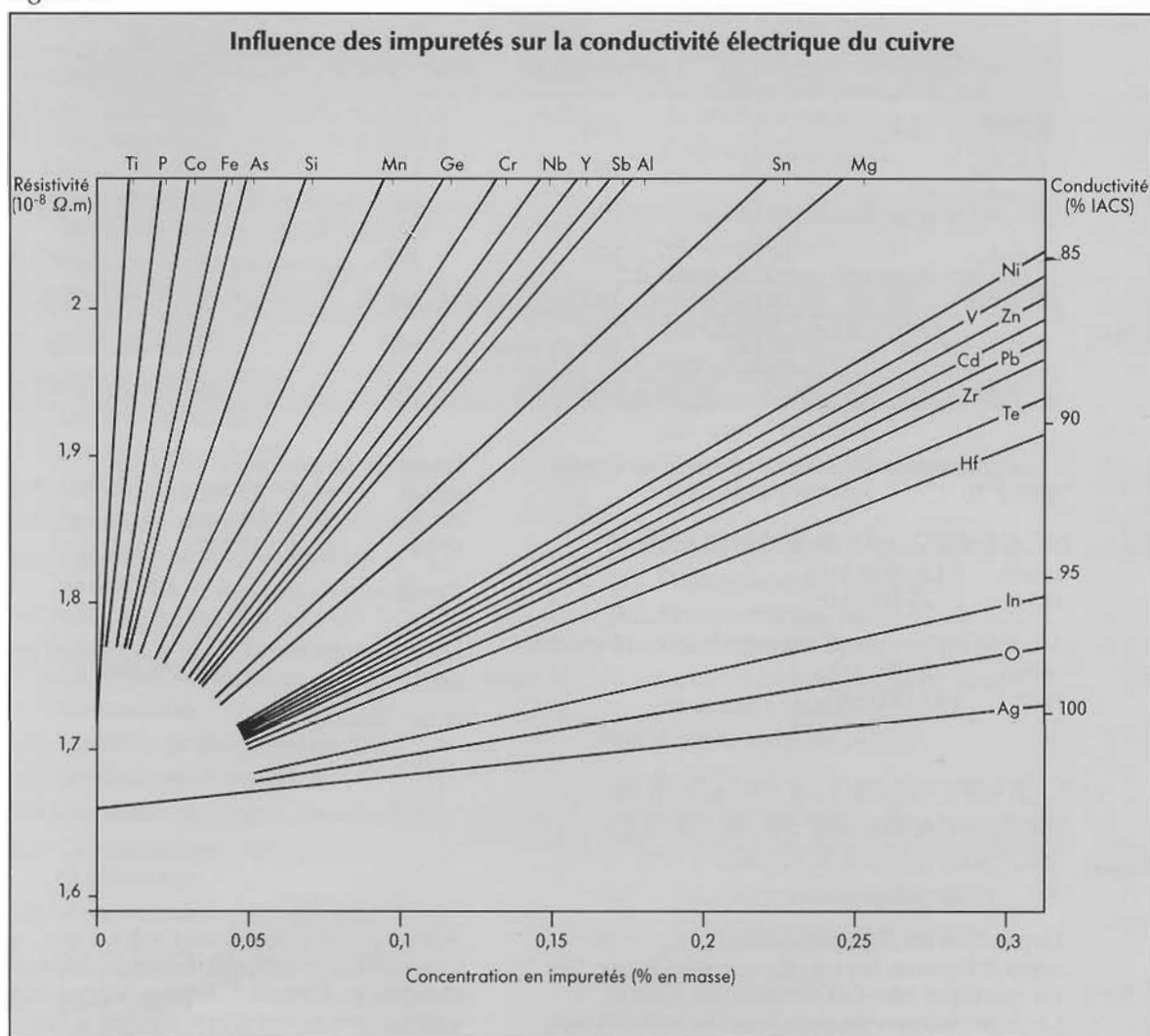
(3) Variable en fonction de la teneur en P

(4) Le point de solidification du cuivre a été choisi en 1990 comme point fixe de la nouvelle échelle officielle internationale de température (ITS-90). Sa valeur est de 1 084,62 °C, soit 1 357,77 K.

Le mode d'élaboration du produit a des conséquences directes sur les propriétés physiques. En particulier, les pièces obtenues en fonderie possèdent des conductivités électrique et thermique jusqu'à 15 % inférieures à celles obtenues à partir d'alliages corroyés.

Les impuretés modifient les propriétés physiques du cuivre, notamment les conductivités électrique et thermique. La figure 3 montre l'influence d'un certain nombre d'impuretés sur la conductivité électrique du cuivre.

Figure 3



La présence d'électrons libres dans les métaux et alliages métalliques est à l'origine de leurs conductivités électrique et thermique. La loi de WIEDEMANN-FRANZ relie pour chaque métal les deux conductivités électrique (σ) et thermique (λ), par l'expression suivante :

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = \text{Constante} = L$$

Formule dans laquelle :
 T est la température en Kelvin
 λ est la conductivité thermique
 σ est la conductivité électrique
 L est le nombre de Lorenz
 Pour le cuivre pur, $L = 2,4 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot W / K^2$.
 Pour les alliages de cuivre, L est compris entre 2,5 et $2,9 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot W / K^2$.

1.4 CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DU CUIVRE

• Les caractéristiques mécaniques ne dépendent pas de la nuance considérée et très peu de la forme des produits (laminés, tubes, barres).

Elles sont surtout influencées par l'écrouissage et à un degré moindre par la section finale du produit. Leurs valeurs moyennes sont les suivantes :

Caractéristiques mécaniques du cuivre						
Etat	Symbole AFNOR	Charge de rupture (MPa)	Limite élastique à 0,2 % (MPa)	Allongement (A%)	Dureté Brinell 10/500	Dureté Vickers
Recuit	O	230	60	45	45	50
1/4 dur	H 11	260	190	25	70	80
1/2 dur	H 12	300	250	14	90	100
4/4 dur	H 14	350	320	6	100	110
Ressort	H 15	390	360	4	105	115
Super-ressort	H 18	460	440	2	120	130
Moulé	-	150	40	25	40	45

• Les constantes d'élasticité relatives au cuivre sont à 20 °C :

Module d'Young : E (élasticité de traction)

recuit : 120 000 MPa

H 14 : 125 000 MPa

Module de torsion : G (élasticité de cisaillement)

recuit : 45 000 MPa

H 14 : 47 000 MPa

Limite de fatigue pour 10⁸ cycle :

recuit : 60 à 75 MPa

H 12 : 90 à 100 MPa

H 14 : 100 à 130 MPa

Coefficient de Poisson : $\nu = 0,33$

Les trois grandeurs E, G et ν sont liées entre elles par la relation générale :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

1.5 MISE EN ŒUVRE DU CUIVRE

1.5.1 Décapage

L'opération de décapage a le plus souvent pour objet d'éliminer les oxydes cuivreux rouge Cu₂O ou cuivrique noir CuO formés en surface.

Le choix du type de décapage ne dépend pas de la nuance de cuivre. En revanche l'adhérence des oxydes est variable suivant qu'il s'agit de cuivre avec ou sans phosphore. Dans le cas des

nuances avec phosphore Cu-b1, Cu-b2 et même souvent Cu-c1 qui peut contenir des traces de phosphore, l'oxyde cuivrique noir se fragmente spontanément lors d'une trempe à l'eau.

Mais il reste néanmoins une couche rougeâtre d'oxyde cuivreux. Dans le cas du Cu-c2, les oxydes adhèrent au métal sous-jacent.

L'élimination des oxydes proprement dite peut être effectuée, soit par des moyens mécaniques, comme, par exemple au jet de sable ou par brassage en tonneau avec des billes en inox, soit par action chimique. Dans ce dernier cas le décapage s'effectue en bain d'acide sulfurique dilué (40 à 100 g/l). Le bain peut être régénéré par électrolyse ce qui permet une récupération du cuivre.

Le décapage sulfurique laisse en surface du métal un dépôt de cuivre pulvérulent qui s'élimine dans un mélange oxydant $H_2SO_4 + H_2O_2$ ou par broyage suivi d'un lavage.

Dans les cas difficiles, on peut utiliser un mélange sulfonitrique.

1.5.2 Traitements thermiques

La température de recuit dépend de la pureté du métal, de l'écroissage et de la durée de maintien en température comme illustré sur les figures 4 et 5. Les températures de recuit se situent entre 375 et 650 °C, les cuivres Cu-b1 et Cu-b2 nécessitant une température d'environ 50 °C plus élevée que les cuivres sans phosphore.

Pour les cuivres désoxydés ou exempts d'oxydes, l'atmosphère peut être maintenue réductrice ce qui fournit des états de surface brillants ne nécessitant aucun décapage. Pour les nuances contenant de l'oxygène, l'atmosphère doit rester neutre ou légèrement oxydante, le décapage après recuit pouvant s'avérer nécessaire.

Figure 4

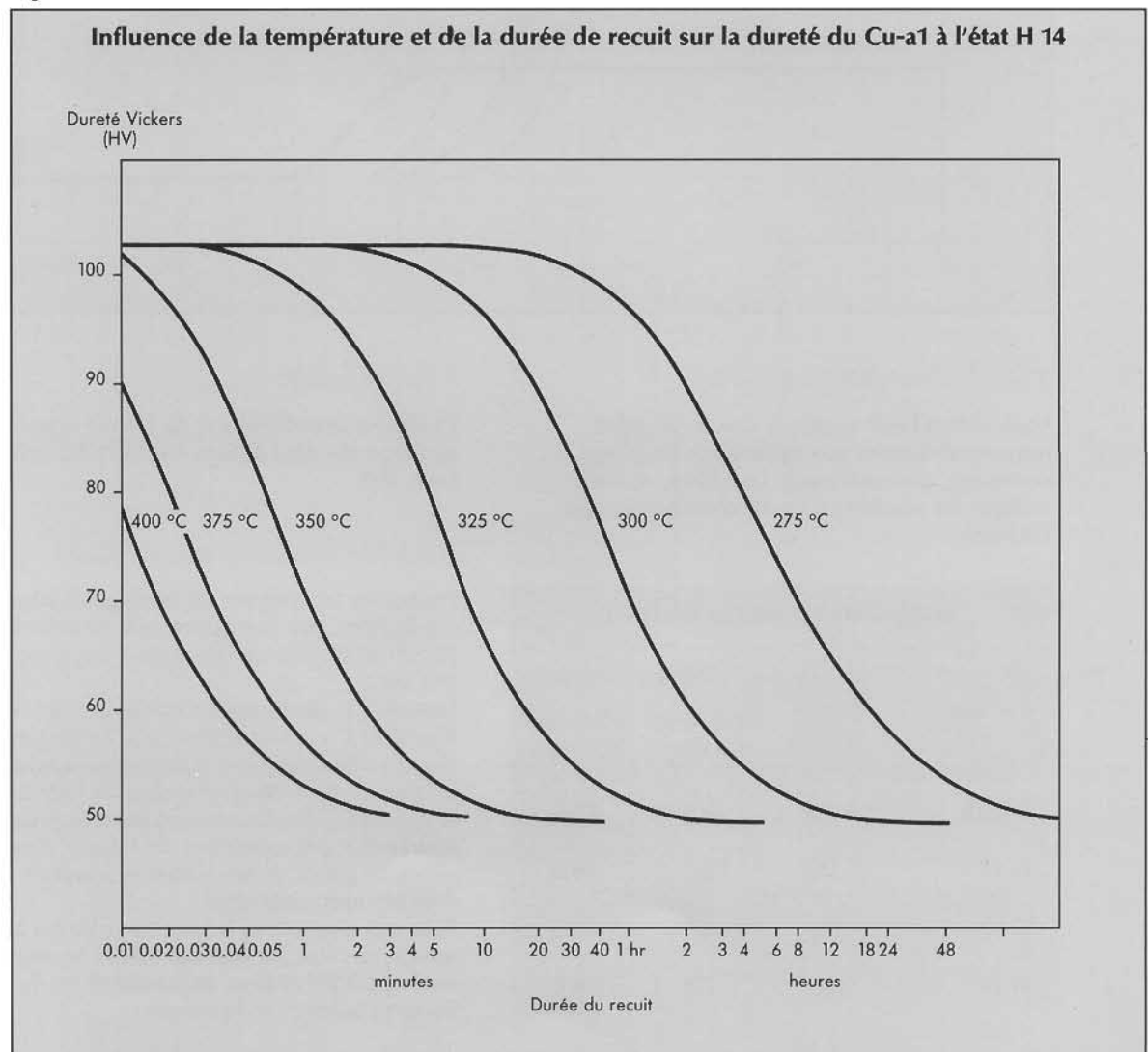
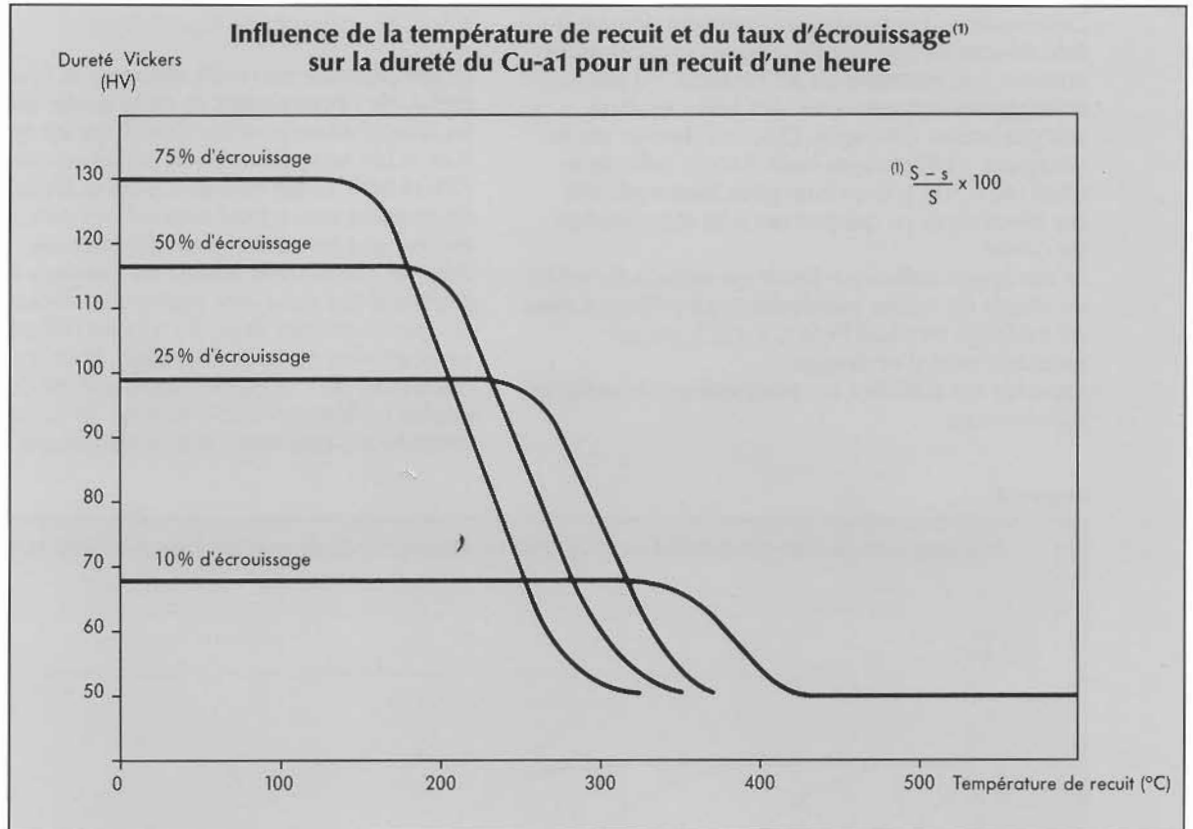


Figure 5



1.5.3 Déformation à froid

Malléable à l'état recuit, le cuivre se prête remarquablement aux opérations de pliage, sertissage, emboutissage. Le tableau suivant indique les résultats d'essais d'emboutissage Erichsen.

Essais d'emboutissage Erichsen			
Etat	Dureté Brinell 10/500	Indice Erichsen	
		Epaisseur 1,5 mm	Epaisseur 0,5 mm
Recuit	45	12,5	10,9
H 11	70	10,1	8,0
H 12	90	8,6	7,3
H 15	105	7,6	6,5

1.5.4 Usinage

L'indice d'usinabilité est de 20 par rapport au laiton de décolletage CuZn39Pb2 pris comme base 100.

1.5.5 Méthodes d'assemblage

Toutes les techniques de brasage et soudage sont applicables sans restriction aux cuivres désoxydés (Cu-b1 et Cu-b2) ou exempts d'oxygène (Cu-c1 et Cu-c2).

Dans le cas des nuances contenant de l'oxygène (Cu-a1 et Cu-a2), la présence d'hydrogène, dont la diffusion est d'autant plus rapide que la température est élevée dans la région de la soudure, peut conduire à une fragilisation irréversible par formation de vapeur d'eau aux joints de grains et rend ainsi le soudage difficilement praticable.

Pour ces nuances le brasage tendre est applicable sans restriction ; le brasage fort et le soudobrasage sont applicables avec précautions en évitant les atmosphères réductrices.