Canadian Conservation Institute
Institut canadien de conservation

Métaux et corrosion

Un manuel pour le professionnel de la conservation

Lyndsie Selwyn

Patrimoine canadien Canadian Heritage
Canada

Canadian Conservation Institute
Institut canadien de conservation

Métaux et corrosion

Un manuel pour le professionnel de la conservation

par Lyndsie Selwyn

Patrimoine canadien Canadian Heritage
Canada

© Ministre, Travaux publics et Services gouvernementaux, Canada, 2004

Tous droits réservés. La reproduction d'un extrait quelconque de ce livre, par quelque procédé que ce soit, tant électronique que mécanique, ou par photocopie, microfilm, bande magnétique, disque ou autre, sans l'autorisation écrite de l'éditeur est interdite.

IMPRIMÉ AU CANADA

Vendu par :

Institut canadien de conservation
1030, chemin Innes
Ottawa ON K1A 0M5
Canada

Catalogage avant publication de Bibliothèque et Archives Canada

Selwyn, Lyndsie

Métaux et corrosion : un manuel pour le professionnel de la conservation

Publ. aussi en anglais sous le titre : Metals and corrosion.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-662-77743-3
No de cat. NM95-59/11-2004F

1. Métaux – Fatigue sous corrosion – Guides, manuels, etc.
2. Métaux – Guides, manuels, etc.
3. Musées – Méthodes de conservation.
I. Institut canadien de conservation.
II. Titre.

TA462.S44 2004 669 C2004-980268-2

EN COUVERTURE : Vase en cuivre après avoir été poli (plan arrière) et après l'application de diverses solutions de patine.

MÉTAUX ET CORROSION

UN MANUEL POUR LE PROFESSIONNEL DE LA CONSERVATION

PAR LYNDSIE SELWYN

Remerciements

L'ICC est un milieu de travail unique où se mêlent les talents de restaurateurs, de scientifiques en conservation et d'autres professionnels experts dans une foule de domaines différents. Cet ouvrage n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de bon nombre de ces personnes. Je remercie profondément les personnes nommées ci-après (tant employés de l'ICC que d'autres professionnels) qui m'ont fourni de l'information et des photographies, ont relu les ébauches et ont contribué à la production de cette publication : Richard Alcuin, Bessie Argyropoulos, André Audette, André Bergeron, Malcolm Bilz, Carl Bigras, Nancy Binnie, Malcolm Black, Christine Bradley, feue Helen Burgess, Leslie Carlyle, David Carter, Tom Chase, Marie-Claude Corbeil, Charlie Costain, Doris Couture-Rigert, Vicki Davis, Christian Degrigny, Mary Devine, Carole Dignard, Steve Duffield, Heather Dumka, Michael Eisen, Lisa Ellis, feu Gordon Fairbairn, Lucie Forgues, Tara Grant, David Grattan, Chuck Gruchy, Jack Harman, Mike Harrington, James Hay, Paul Heinrichs, Kate Helwig, Natalie Huet, Sumi Grover, Elzbieta Kaminska, Malgorzata Kaminska, Raymond Lafontaine, Suzanne Lewis, Judy Logan, Maureen MacDonald, Sue Maltby, Janet Mason, Ross McKinnon, feu Michael McNeil, Wanda McWilliams, Elizabeth Moffatt, Lorne Murdock, Alison Murray, Nora Nagy, Kathy Nanowin, Charlotte Newton, Alice Paterakis, Jeremy Powell, Tracy Power, George Prytulak, France Rémillard, Anne Rinuy, Geneviève Sansoucy, Carl Schlichting, Bob Senior, Chris Sergeant, Jane Sirois, Susan Stock, Tom Stone, Tom Strang, Jean Tétreault, Season Tse, Harry Turner, Henry Unglik, Jan Vuori, Ian Wainwright, Phil White, Scott Williams, Donna Woods, Nicola Woods, Gregory Young, Lisa Young et Bernie Ziomkiewicz. Je tiens à remercier particulièrement Bob Barclay qui m'a aidée à organiser mes notes d'atelier pour esquisser le plan de cet ouvrage. Enfin, je remercie l'équipe des publications qui a travaillé sans relâche à la réalisation de ce livre : Barbara Patterson (révision de l'anglais), Françoise Guyot des Services T & A Inc. (traduction de l'anglais au français), Linda Leclerc (révision du français) et Sophie Georgiev (conception graphique et mise en forme).

TABLE DES MATIÈRES

Préface 1

Acronymes et abréviations 3

Chapitre 1. Les métaux 5
Introduction 5
Métaux extraits de minerais 5
Historique des métaux 6
Métaux purs 6
Alliages 7
Ductilité, malléabilité, écrouissage et recuit 9
Placage 10
Identification des métaux 11
Annexe 1 : bandelettes pour les essais ponctuels 17
Annexe 2 : électrolyse 18

Chapitre 2. La corrosion 21
Introduction 21
Conditions nécessaires à la corrosion 22
Corrosion en présence d'un seul métal 23
Séries électrochimiques 25
Potentiel d'équilibre 25
Comportement à la corrosion 26
Diagrammes de stabilité (Pourbaix) 27
Potentiel de corrosion 29
Corrosion galvanique 31
Autres formes de corrosion 33
Vitesse de corrosion 36

Chapitre 3. Problèmes de corrosion particuliers 39
Corrosion et prévention de la corrosion causée par les composés organiques volatils 39
Corrosion par les acides organiques non volatils 40
Corrosion causée par les composés sulfureux réduits 40
Corrosion par les ions chlorure 41
Corrosion par les oxydes d'azote 42
Dégradation des matières organiques par les ions métalliques 42
Annexe 3 : essais de dépistage de matériaux nuisibles 43

Chapitre 4. Introduction aux métaux 45
Propriétés 45
Produits de corrosion 45
Diagrammes de phases 45
Équations 46
Toxicité 46

Chapitre 5. L'aluminium 47
Description générale 47
Origine 47
Emploi 47
Alliages et placage 48
Corrosion 50

Chapitre 6. Le cuivre 55
Description générale 55
Origine 55
Emploi 55
Alliages et placage 56
Corrosion 65
Toxicité 78

Chapitre 7. L'or 79
Description générale 79
Origine 79
Emploi 79
Alliages et placage 79
Corrosion 85

Photographies couleur 89

Chapitre 8. Le fer 97
Description générale 97
Origine 97
Emploi 99
Alliages et placage 102
Corrosion 110
Annexe 4 : techniques de fabrication du fer 122

Chapitre 9. Le plomb 127
Description générale 127
Origine 127
Emploi 127
Alliages et placage 128
Corrosion 131
Toxicité 136

Chapitre 10. Le nickel 137
Description générale 137
Origine 137
Emploi 137
Alliages et placage 138
Corrosion 141
Toxicité 142

Chapitre 11. L'argent 143
Description générale 143
Origine 143
Emploi 143
Alliages et placage 144
Corrosion 148
Toxicité 153

Chapitre 12. L'étain 155
Description générale 155
Origine 156
Emploi 156
Alliages et placage 156
Corrosion 161

Chapitre 13. Le zinc 165
Description générale 165
Origine 165
Emploi 165
Alliages et placage 166
Corrosion 169
Toxicité 173

Bibliographie 175

Glossaire 209

Index

Préface

Cet ouvrage est issu de l'atelier sur les métaux anciens organisé par l'ICC et consacré aux métaux et alliages communément trouvés dans les musées. Alors que je préparais le matériel didactique qui serait présenté dans le cadre de cet atelier, j'ai constaté à quel point il était difficile de trouver des ouvrages de référence faciles à consulter qui pourraient être recommandés aux participants. Renonçant à cette stratégie, j'ai plutôt décidé de compiler une série de notes résumant l'information sur les divers métaux abordés pendant l'atelier. Ces notes ont été favorablement reçues par les participants et j'ai été convaincue qu'un ouvrage de référence plus détaillé s'avérerait utile.

J'espère avoir rédigé une publication à laquelle les restaurateurs et scientifiques en conservation pourront puiser avant de se lancer dans le traitement des métaux, un ouvrage de référence qui leur rafraîchira la mémoire ou qui les incitera à approfondir leurs recherches, un guide qu'ils pourront consulter pour se renseigner sur les alliages, le placage ou les problèmes de corrosion particuliers qui affectent les métaux trouvés dans les musées. J'ai fourni ici beaucoup d'information que j'ai dénichée en réponse à des questions sur les métaux et les problèmes de corrosion, qu'il s'agisse des métaux à l'intérieur, à l'extérieur ou dans un contexte archéologique. En fait, une bonne partie de l'information présentée dans ce livre est un résumé des choses que j'ai apprises en répondant à des questions qui me sont venues de toutes les régions du pays.

Cet ouvrage met l'accent sur les caractéristiques chimiques et physiques des métaux et de leurs produits de corrosion. Il n'est pas question ici des traitements de restauration des métaux, ni des aspects détaillés de la métallurgie. Cet ouvrage est destiné aux professionnels du patrimoine qui évaluent les métaux, en ont soin et effectuent des traitements ou qui sont exposés aux métaux dans l'exercice de leurs fonctions. On suppose que le lecteur possède une compréhension générale de la chimie équivalente au niveau d'une première année d'université.

Cette publication ne se veut pas un inventaire approfondi des métaux, mais plutôt un résumé de certaines de leurs propriétés les plus importantes. Je vous invite à me faire part de vos suggestions pour améliorer ou compléter cet ouvrage, ainsi que de vos commentaires ou des erreurs que vous aurez relevées.

Lyndsie Selwyn

Au sujet de l'auteur

Lyndsie Selwyn a obtenu en 1985 un doctorat en chimie physique de l'Université de la Californie à San Diego. Elle a ensuite entrepris des recherches postdoctorales au Conseil national de recherches à Ottawa. En 1987, elle s'est jointe à l'équipe de l'ICC. M^{me} Selwyn y travaille aujourd'hui comme scientifique principale en conservation. Ses recherches sont axées sur les problèmes de corrosion et de conservation des métaux.

Notes concernant la version française

L'ouvrage fait référence à des poinçons utilisés en Amérique du Nord, et plus précisément à ceux provenant de Grande-Bretagne. Il n'est pas mention des poinçons de France ou d'ailleurs. Ceux-ci varient, entre autres, selon le type de métal, le fabricant, le titre et la région. Il existe de nombreux textes sur le sujet dans la littérature française et de nombreux sites Web en font mention (par exemple, http://www.marischael.com/usversion/Jpoincons2.html).

Il est bon ici d'ajouter une note quant à l'utilisation du terme « étain » en français. Ce terme est souvent utilisé pour décrire des objets qui sont composés en fait d'un alliage d'étain appelé *pewter* en anglais. Cet alliage incluait autrefois du plomb, mais ce n'est plus le cas de nos jours. On trouve aussi le terme « étains » pour traduire *pewter* dans certains textes. Dans le présent document, le terme « étain » désigne le métal et l'expression « alliage d'étain *pewter* » désigne l'alliage en question.

Par ailleurs, dans le présent ouvrage, le terme « carat » désigne l'unité de proportion d'or fin. En joaillerie, il s'agit également de l'unité de poids pour les pierres. Pour éviter la confusion, on trouve dans certains textes l'orthographie « karat » pour désigner l'unité de proportion d'or fin.

Acronymes et abréviations

% atom.	Pourcentage atomique
% mass.	Pourcentage massique
Å	Angstrom (10^{-10} mètres)
Ag	Argent
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Aluminium
ASTM	American Society for Testing and Materials
Au	Or
a_x	Pourcentage atomique de l'élément x
a_y	Pourcentage atomique de l'élément y
C	Carbone
°C	Degré Celsius
$°C^{-1}$	Par degré Celsius
cc	Cubique centré
Cd	Cadmium
cfc	Cubique à faces centrées
CG/SM	Chromatographie en phase gaseuze couplée à la spectrométrie de masse
Cl^-	Ion chlorure
cm	Centimètre (10^{-2} mètres)
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
COS	Sulfure de carbonyle
CPNS	Maillechort chromé
Cr	Chrome
ct, C, Kt, K	Carat
Cu	Cuivre
e^-	Électron
E_c	Potentiel de corrosion
E_{cell}	Potentiel de la cellule
ÉCS	Électrode au calomel saturée
E_h	Potentiel d'équilibre
E_h^0	Potentiel d'équilibre standard
$E_{h,anode}$	Potentiel d'équilibre de la demi-réaction anodique
$E_{h,cathode}$	Potentiel d'équilibre de la demi-réaction cathodique
ÉNH	Électrode normale à hydrogène
EP copper	Cuivre plaqué argent
EP lead	Plomb plaqué argent
EPBM	Métal anglais plaqué argent
EPNS	Maillechort plaqué argent
ÉSH	Électrode standard à hydrogène
ÉSM	Électrode au mercure/sulfate mercureux saturée
ETP	Électrolytique non désoxydé
Fe	Fer
g	Gramme
(g)	Gaz
$g\ cm^{-3}$	Gramme par centimètre cube
$g\ mol^{-1}$	Gramme par mole
Ge	Germanium
H^+	Ion hydrogène
H_2	Hydrogène gazeux
H_2O	Eau
H_2S	Sulfure d'hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO_3	Acide nitrique
HR	Humidité relative
ICP/AES	Spectrométrie d'émission atomique avec source à plasma généré par couplage inductif
Ir	Iridium
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
K_{sp}	Produit de solubilité
(l)	Liquide
M	Mole par litre
M	Métal
M^+	Ion métallique
mg	Milligramme (10^{-3} gramme)
$mg\ m^{-3}$	Milligramme par mètre cube
mm	Millimètre (10^{-3} mètre)
MO	Oxyde métallique
NH_4^+	Ion ammonium
Ni	Nickel
nm	Nanomètre (10^{-9} mètre)
NO_x	Oxydes d'azote
O_2	Oxygène gazeux
OH^-	Ion hydroxyle
Os	Osmium
Pb	Plomb
Pd	Palladium
p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène gazeux
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène gazeux
ppm	Parties par million
ppt	Parties par millier
Pt	Platine
Rh	Rhodium
Ru	Ruthénium
(s)	Solide
SAE	Society of Automotive Engineers
Sn	Étain
UNS	Unified numbering system (système de numérotation unifiée)
UV	Ultraviolet
VCI	Inhibiteur de corrosion volatil
VPI	Inhibiteur en phase vapeur
W	Tungstène
w_x	Pourcentage massique de l'élément x
w_y	Pourcentage massique de l'élément y
x	Masse atomique de l'élément x
y	Masse atomique de l'élément y
Zn	Zinc
α	Coefficient de dilatation linéique
ΔL	Changement de longueur
ΔT	Changement de température
µg	Microgramme (10^{-6} gramme)
$\mu g\ m^{-3}$	Microgramme par mètre cube
µm	Micromètre (10^{-6} mètre)
$\mu m\ an^{-1}$	Micromètre par an

1 LES MÉTAUX

INTRODUCTION

Les métaux ont eu une incidence profonde sur le devenir industriel et artistique des sociétés humaines. L'étendue et la diversité de l'emploi des métaux et de leurs dérivés, depuis les débuts de l'histoire jusqu'à l'époque contemporaine, sont remarquables et attestent des propriétés variées des métaux. En effet, ceux-ci ont servi à fabriquer des outils, des armes et des matériaux de construction. Ils ont été finement ouvrés pour créer des sculptures artistiques et des objets décoratifs délicats, ajoutés à des éléments non métalliques pour rehausser l'esthétique et la beauté des objets. Les métaux brillants sont prisés pour les bijoux, les ornements, les médailles et les objets religieux et, comme tels, sont des symboles de beauté, de richesse, de prestige ou d'affection. Les métaux ont aussi servi à des fins décoratives et utilitaires dans la fabrication de mobilier et d'objets d'art décoratifs et de leurs composants. Maints pigments dont se servent les artistes sont des composés chimiques qui contiennent un métal mêlé avec d'autres éléments. Les métaux ont joué un rôle clé dans l'architecture moderne, les transports et les communications, y compris les récentes révolutions associées à l'informatique et à Internet. De nos jours, tous les dispositifs électriques et électroniques sont en métal, sinon en totalité, du moins en partie. Les propriétés magnétiques des métaux ont été largement exploitées, tout comme leur capacité à conduire la chaleur et à refléter la lumière. Vu l'énormité de cette gamme d'applications, il n'est pas étonnant de retrouver les métaux, sous une forme ou une autre, dans pratiquement toutes les collections de musées.

Par définition, un métal appartient à une classe d'éléments chimiques qui présentent des propriétés caractéristiques :

- un métal est un bon conducteur de chaleur et d'électricité;
- il est souvent d'apparence lustrée;
- il est ductile à l'état solide (ce qui veut dire qu'il est possible de le plier, de le former, de le marteler, de l'étirer ou de le rouler, à chaud ou à froid, sans qu'il se brise);
- en fusion, il est possible de le couler dans des moules;
- il libère des ions positifs en solution, sous l'effet de la corrosion.

En fait, la plupart des éléments chimiques inscrits au tableau périodique sont des métaux.

Le terme « métallique » qualifie les matériaux qui présentent des propriétés propres aux métaux. Ainsi, les alliages (soit un mélange qui contient au moins un élément chimique métallique) sont des produits métalliques.

Les neuf métaux suivants sont abordés dans le présent ouvrage : l'aluminium (Al), le cuivre (Cu), l'or (Au), le fer (Fe), le plomb (Pb), le nickel (Ni), l'argent (Ag), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

MÉTAUX EXTRAITS DE MINERAIS

Les minerais sont des minéraux naturels dont il est possible d'extraire des métaux. Des neuf métaux susmentionnés, seulement trois (l'or, l'argent et le cuivre) existent sous forme relativement pure et dissociée d'autres éléments à leur état « natif ». Les six autres n'existent pas naturellement à l'état élémentaire pur : ils existent sous forme de composés chimiques (minerais) combinés avec d'autres éléments. Ils peuvent être combinés avec l'oxygène présent dans l'atmosphère pour former des minéraux oxydés ou avec le soufre que contient le sol pour former des minéraux sulfurés. Pour ramener ces métaux non natifs à leur état élémentaire pur, il faut les extraire de leurs composés chimiques. Le tableau 1.1 rend compte de certains minerais communs dont on peut extraire les neuf métaux traités dans le présent ouvrage.

TABLEAU 1.1. MINERAIS

Métal	Minerai	Formule chimique
aluminium	gibbsite	$Al(OH)_3$
argent	argentite	Ag_2S
cuivre	chalcocite	Cu_2S
étain	cassitérite	SnO_2
fer	hématite	Fe_2O_3
nickel	pentlandite	$(Ni,Fe)_9S_8$
or	(natif)	Au
plomb	galène	PbS
zinc	smithsonite	$ZnCO_3$

Pour convertir un oxyde métallique (MO) en métal (M), il faut un influx d'énergie. La fusion est une méthode communément employée à cette fin : l'oxyde métallique est alors chauffé en présence d'un excédent de carbone (C) jusqu'à obtenir la séparation du métal (habituellement lorsqu'il devient liquide). Cette réaction peut être décrite ainsi :

$$MO(s) + C(s) \rightarrow M(l) + CO(g)$$

où (s) est l'état solide, (l) l'état liquide et (g) l'état gazeux. La température requise pour obtenir la réaction voulue dépend du métal en cause.

Une fois dégagé du minerai, le métal est instable (parce qu'il se trouve à un niveau d'énergie supérieur) et veut reprendre un état plus stable, un état d'énergie inférieur (par exemple son état naturel quand il se trouve dans le minerai). Ce rétablissement de stabilité peut être effectué par un procédé dit corrosion, dont l'exemple le plus connu est la rouille qui se forme sur l'acier lorsque le métal (fer) est converti en oxyde de fer non métallique (la rouille).

Sources : Barraclough (1991); Street et Alexander (1995).

Historique des métaux

Le tableau 1.2 (d'après Killick, 2001) donne la date approximative du premier emploi généralisé de chacun des métaux abordés dans le présent ouvrage.

Tableau 1.2. Date approximative du premier emploi généralisé

Métal	Date approximative du premier emploi généralisé
cuivre	~ 7000 av. J.-C. (Proche-Orient), cuivre natif ~ 5000 av. J.-C. (Proche-Orient), cuivre non affiné
plomb	6000–5000 av. J.-C. (Proche-Orient/Balkans)
or	5000–4000 av. J.-C. (Balkans)
étain	4000–3000 av. J.-C. (Proche-Orient)
argent	4000–3000 av. J.-C. (Balkans/Proche-Orient)
nickel	2000–1000 av. J.-C. (Proche-Orient), alliages cuivre/nickel
fer	1000–0 av. J.-C. (Proche-Orient)
zinc	100–200 apr. J.-C. (Rome), alliages cuivre-zinc 900–1000 apr. J.-C. (Inde), zinc métallique
aluminium	1800–1900 apr. J.-C. (Europe/États-Unis)

Il n'est pas dans le propos du présent ouvrage de présenter un historique complet des métaux et des techniques importantes associées à leur exploitation dans la mesure où les sources mentionnées à la fin de cette partie contiennent d'excellents exposés sur le sujet. Ces livres s'attardent sur le cuivre natif et les débuts de son emploi, et sur le développement des techniques d'affinage du cuivre qui a abouti à l'âge du bronze (~3000–1200 av. J.-C.), sur le perfectionnement de ces techniques qui a mené à l'âge du fer (~1200 av. J.-C.) et sur la révolution industrielle (~1750–1850 apr. J.-C.).

Les sociétés autochtones de l'Amérique du Nord ont fait emploi des métaux bien avant que des peuplements européens permanents ne soient établis dans la région qui forme aujourd'hui le territoire canadien. En effet, des fouilles ont révélé que les Inuits se servaient des météorites ferriques comme source de métal, exploitant des matériaux trouvés à proximité de Cape York, dans le nord-ouest du Groenland. De même, les peuples autochtones de la région du lac Supérieur et des Territoires du Nord-Ouest ont tiré parti du cuivre natif présent en ces lieux, s'en servant comme d'une pierre malléable pour fabriquer des outils et des objets décoratifs. En revanche, l'extraction des métaux présents dans les minerais a débuté après l'arrivée des Européens sur le continent nord-américain.

L'arrivée des métaux européens au Canada pourrait bien remonter aussi loin qu'en 1000 apr. J.-C., lorsque les Vikings se se sont établis à L'Anse-aux-Meadows à Terre-Neuve. Au XVI^{e} siècle, les explorateurs européens comme Jacques Cartier et Martin Frobisher se sont intéressés aux minerais du Canada comme sources possibles de métaux. Du XVII^{e} siècle au début du XIX^{e} siècle, les métaux européens (et particulièrement l'argent) servaient à commercer avec les Autochtones. C'est avec l'achèvement de la construction du chemin de fer du Canadien Pacifique, en 1885, que l'exploration et l'exploitation minières ont réellement explosé au Canada.

Sources : Day et Tylecote (1991); Franklin *et al.* (1981); Hamilton (1995); Hancock *et al.* (1991); Jenness (1934); Killick (2001); Lambert (1997); Mouat (2000); Raymond (1984); Singer (1954); Street et Alexander (1995); Tylecote (1976, 1987).

Métaux purs

Tous les métaux contiennent des atomes qui sont structurés en réseaux réguliers. Dans le cas des métaux purs, ces atomes sont tous du même type.

Chaque atome est formé :
- d'un petit noyau formé de protons et de neutrons (le nombre de protons et neutrons que renferme le noyau est particulier à chaque élément du tableau périodique);
- d'un volume important (principalement vide) où se trouvent les électrons (c'est à cause de la nature de ces nuages d'électrons qui entourent le noyau que les métaux peuvent transmettre chaleur et électricité).

Les métaux forment des cristaux, c'est-à-dire que leurs atomes s'agencent en un modèle à trois dimensions où ils sont organisés de façon régulière et répétée : c'est ce que l'on appelle un réseau. Dans ces réseaux, la maille correspond au plus petit groupement d'atomes qui est répété pour former le réseau. Un schéma simple de la maille de l'or, dont le réseau est une structure cubique à faces centrées (cfc), est fourni à la figure 1.1(a). Les métaux solides ne sont habituellement pas formés d'un cristal unique, mais plutôt de nombreux cristaux qui s'agglomèrent pour former une structure polycristalline (à cristaux nombreux). Cet agencement est souvent visible quand un métal est brisé, mais est aussi apparent sur les surfaces zinguées (voir la figure 13.2, p. 168). Les cristaux d'un métal sont appelés grains et les points où ils se touchent sont dits joints de grains. Pour voir ces grains, qui sont souvent très petits, il faut habituellement exposer la surface d'un métal poli à un acide puis l'observer au microscope.

ALLIAGES

Les alliages sont le résultat de la combinaison d'un métal avec au moins un autre élément. En voici des exemples :
- combinaison de deux métaux, p. ex. le laiton (cuivre mêlé avec du zinc), le bronze (cuivre mêlé avec de l'étain) et la brasure tendre (étain mêlé avec du plomb);
- un métal peut être combiné à un non-métal, p. ex. l'acier est un mélange de fer (métal) et de carbone (non-métal);
- un métal peut être mêlé avec du mercure pour former un amalgame, p. ex. l'amalgame d'or est un mélange d'or et de mercure.

La microstructure d'un alliage (c.-à-d. sa structure à l'échelle microscopique) dépend de la solubilité des composants individuels l'un dans l'autre ainsi que du traitement thermique utilisé pour faire fondre et refroidir le mélange. La microstructure peut être formée de grains ayant tous la même composition

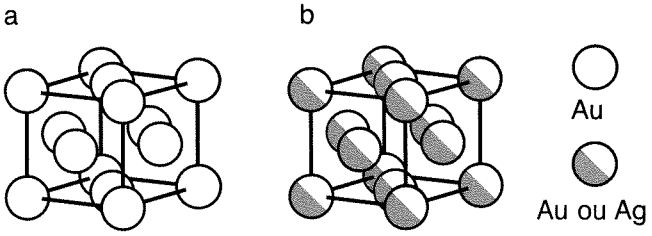

Figure 1.1. Maille d'une structure cubique à faces centrées. (a) La position des atomes dans une maille d'or. (b) Les atomes d'or et d'argent sont distribués au hasard dans la maille des alliages d'or et d'argent. D'après Selwyn (2000).

(c.-à-d. une seule phase) ou de grains de différentes compositions (c.-à-d. à plusieurs phases). Certaines phases peuvent avoir des structures ordonnées (c.-à-d. des phases intermédiaires qui sont dites composés intermétalliques). Les diverses possibilités sont détaillées ci-dessous.

ALLIAGES À UNE SEULE PHASE

Si deux métaux sont solubles l'un dans l'autre, leur mélange (après fusion et lent refroidissement) forme une seule phase uniforme dans le solide, c.-à-d. que les atomes des deux métaux sont entièrement miscibles et forment une solution solide continue à une seule phase sur tout l'intervalle de composition. Ce résultat survient quand les atomes des deux métaux sont de taille comparable de sorte que les atomes d'un métal peuvent facilement occuper des espaces dans le réseau qui sont normalement pris par ceux de l'autre. Pour tout alliage, chaque grain a la même structure et composition. La figure 1.1(b) illustre cet agencement dans le cas de l'or et de l'argent, qui sont solubles l'un dans l'autre. Le diagramme de phases de la figure 1.2, p. 8, montre également que les mélanges d'or et d'argent sont à phase unique. Dans un diagramme de phases, l'axe horizontal correspond à la composition de l'alliage tandis que l'axe vertical représente la température. N'importe quel point du diagramme correspond à la composition et à la phase de l'alliage à la température correspondante. Au-dessus de la ligne horizontale, les mélanges d'or et d'argent sont liquides; en dessous, ils sont solides.

ALLIAGES À PLUSIEURS PHASES

Les alliages à plusieurs phases se forment quand les métaux présents ne sont pas solubles l'un dans l'autre ou qu'ils ne le sont pas complètement. Après la fusion et le refroidissement, les métaux se séparent (à l'échelle microscopique) en au moins deux phases solides. Le diagramme de phases de la figure 1.3, p. 8

représente un exemple de ce phénomène dans le cas des mélanges de cuivre et d'argent. Quand le mélange durcit après la fusion, il présente deux phases solides, l'une riche en argent et l'autre riche en cuivre (sauf en présence de fortes concentrations soit d'argent, soit de cuivre, auquel cas il n'existe qu'une seule phase). La zone de coexistence des deux phases

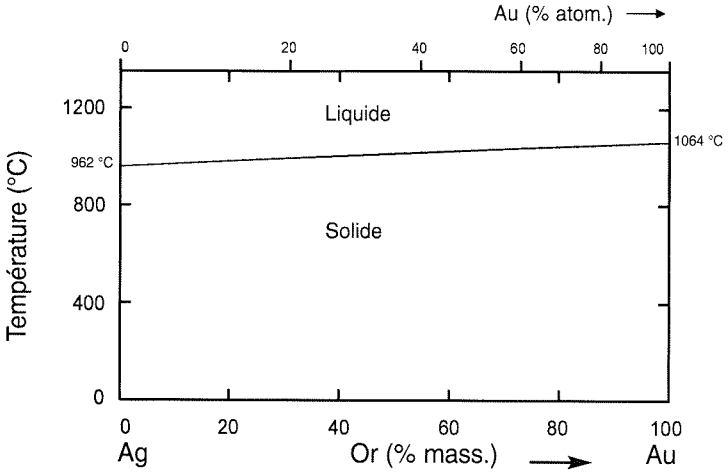

Figure 1.2. Diagramme de la phase d'équilibre de l'argent et de l'or. L'échelle du bas exprime le pourcentage massique et l'échelle du haut, le pourcentage atomique. Il existe des solides sous la ligne; leur point de fusion correspond à la température indiquée par la ligne; ils sont à l'état liquide au-dessus de la ligne. Les mélanges d'argent et d'or forment des solides à une seule phase parce que ces deux métaux sont solubles l'un dans l'autre. D'après ASM International (1992).

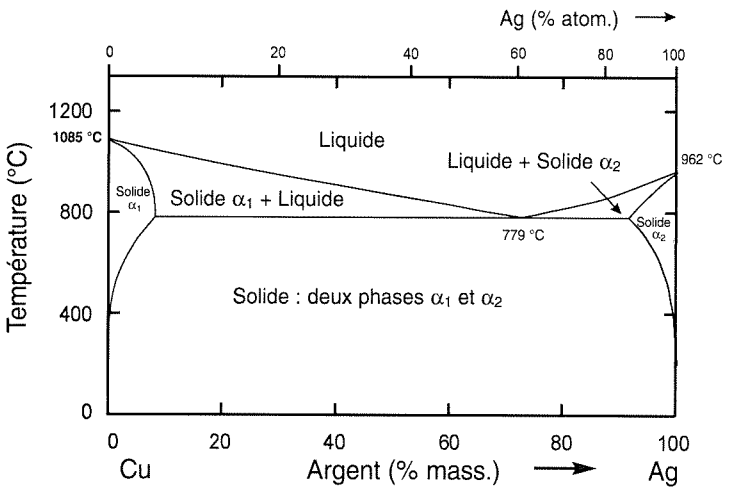

Figure 1.3. Diagramme de la phase d'équilibre du cuivre et de l'argent. L'échelle du bas exprime le pourcentage massique et l'échelle du haut, le pourcentage atomique. Le cuivre et l'argent ne sont essentiellement pas solubles l'un dans l'autre. En refroidissant, les mélanges de cuivre et d'argent en fusion se solidifient en mélanges à deux phases solides qui sont représentées par α_1 (riche en cuivre) et α_2 (riche en argent) dans le schéma. D'après ASM International (1992).

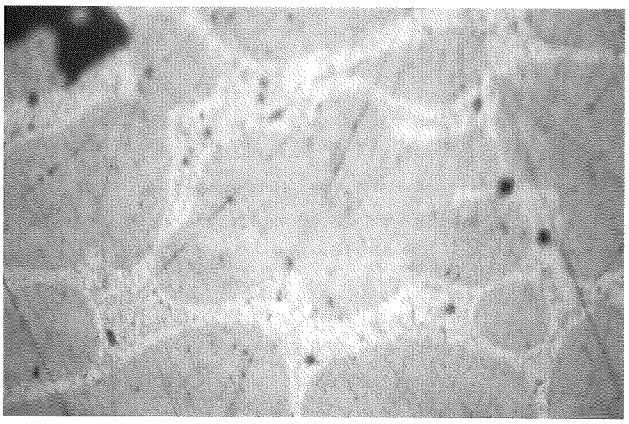

Figure 1.4. Vue en coupe d'un alliage d'argent et de cuivre (~25 % massique d'argent et ~75 % massique de cuivre) montrant deux phases; les parties blanches sont riches en argent et les jaunes, en cuivre. Photographie par Charlie Costain, ICC. Avec la permission du Laboratoire des Musées d'art et d'histoire de Genève. *[Voir la planche en couleur p. 89.]*

est désignée α_1 (dans le cas de la phase riche en cuivre) et α_2 (dans le cas de celle riche en argent). Au moment du passage de l'état liquide à l'état solide, les phases liquide et solide coexistent en certains points; à la figure 1.3, ces points sont marqués comme étant liquides, avec le symbole de la phase solide correspondante. La figure 1.4, représente la coupe transversale d'un alliage d'argent et de cuivre (~25 % massique d'argent, ~75 % massique de cuivre) à deux phases.

PHASES INTERMÉDIAIRES (COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES)

Dans certains mélanges de deux éléments, les atomes peuvent former des composés intermétalliques. Ces composés ont une structure ordonnée et peuvent exister en composition unique ou présenter un vaste intervalle de compositions. Dans certaines circonstances, les mélanges d'or et de cuivre peuvent former ces phases intermédiaires. À températures élevées, l'or et le cuivre sont solubles l'un dans l'autre et forment normalement des solides à une seule phase lorsqu'on les refroidit assez rapidement après la fusion. Cependant, à basses températures, certains mélanges d'atomes d'or et de cuivre peuvent former de nouvelles phases solides à structures ordonnées, particulièrement quand ils ont été chauffés pour parvenir à ces basses températures. Le diagramme de phases de l'alliage d'or et de cuivre reproduit à la figure 1.5, montre des zones de structures ordonnées. Au lieu d'être distribués au hasard, les atomes d'or et de cuivre s'agencent en structures ordonnées,

par exemple AuCu, $AuCu_3$ et Au_3Cu. Des schémas représentant la maille de ces structures ordonnées sont présentés à la figure 1.6.

L'étain forme des composés intermétalliques avec maints métaux différents, d'où son importance dans les travaux de brasage; par exemple, l'étain présent dans la brasure plomb–étain en fusion réagit avec de nombreux métaux communément brasés pour former des composés intermétalliques. Plusieurs composés intermétalliques des alliages de l'étain avec un autre métal, suivis de leur composition approximative, sont énumérés dans le tableau 1.3.

TABLEAU 1.3. COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES DES ALLIAGES DE L'ÉTAIN

Métal	Composés intermétalliques formés avec l'étain (Sn)
argent	Ag_3Sn
cuivre	Cu_6Sn_5, Cu_3Sn, $Cu_{31}Sn_8$
fer	FeSn, $FeSn_2$
nickel	Ni_3Sn_4, Ni_3Sn_2, Ni_3Sn
or	Au_5Sn, AuSn, $AuSn_2$, $AuSn_4$

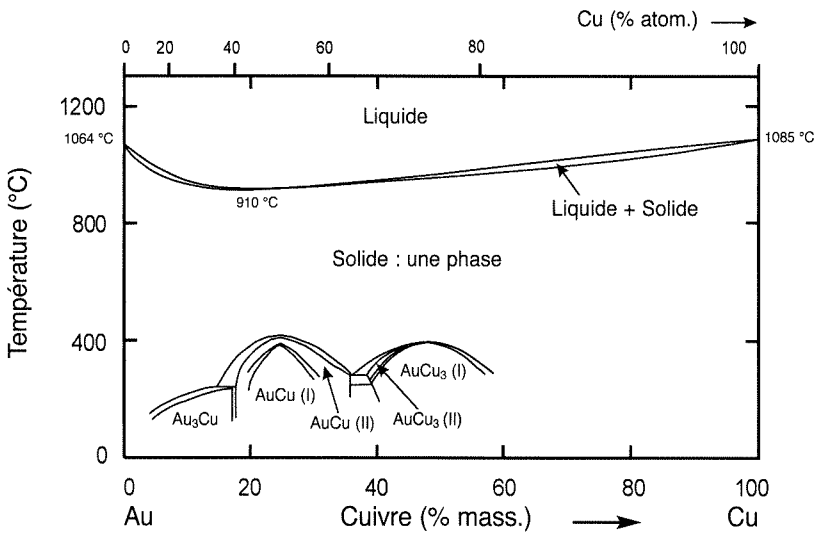

Figure 1.5. Diagramme de la phase d'équilibre de l'or et du cuivre. L'échelle du bas exprime le pourcentage massique et l'échelle du haut, le pourcentage atomique. L'intervalle des températures au-dessus desquelles ces alliages fondent est représenté par les lignes supérieure (état liquide) et inférieure (état solide). À températures élevées (c.-à-d. juste inférieures au point de fusion), les mélanges d'or et de cuivre forment des solides à une seule phase. À moindres températures, certains mélanges d'or et de cuivre forment des solides à structures ordonnées (composés intermétalliques) — Au_3Cu, AuCu(I), AuCu(II), $AuCu_3$(I), $AuCu_3$(II). D'après ASM International (1992).

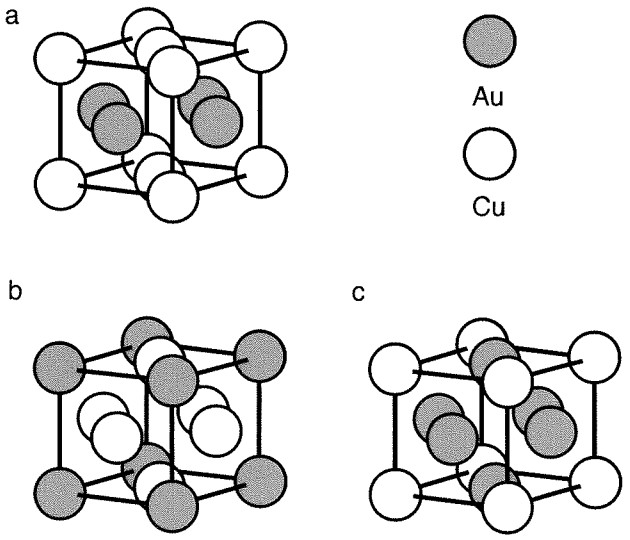

Figure 1.6. Trois exemples de mailles ordonnées présentant une structure cubique à faces centrées dans les alliages d'or et de cuivre : (a) AuCu ordonné, (b) $AuCu_3$ ordonné et (c) Au_3Cu ordonné. D'après Wells (1984).

Les composés intermétalliques qui se forment au point d'union des deux surfaces réunies par brasage sont importants parce qu'ils créent une liaison métallurgique qui assure la solidité du joint de brasage. Les composés intermétalliques interviennent aussi dans la formation d'une liaison métallurgique solide entre le zinc et le fer dans l'acier galvanisé.

Sources : ASM International (1990a, 1990b, 1992); Scott (1991); Selwyn (2000); Street et Alexander (1995); Wells (1984).

DUCTILITÉ, MALLÉABILITÉ, ÉCROUISSAGE ET RECUIT

Les métaux purs sont caractérisés par le fait que leurs atomes peuvent glisser les uns sur les autres, ce qui permet au métal de se déformer sous une contrainte plutôt que de se briser ou se fendre. Cette propriété s'appelle ductilité dans le cas des métaux qui peuvent être étirés pour former des fils et malléabilité dans le cas des métaux qui peuvent être façonnés par martelage. L'or est le plus malléable de tous les métaux et, par martelage, on réussit à obtenir des feuilles d'or extrêmement fines. Sous travail à froid d'un métal (c.-à-d. qu'une contrainte est exercée sur le métal par martelage, laminage ou un autre procédé mécanique), la structure cristalline est étirée dans la direction dans

laquelle s'effectue le travail. Le fait de travailler un métal a pour effet d'augmenter les contraintes internes et ainsi de le durcir (c'est ce qu'on appelle écrouissage). Les métaux ainsi durcis peuvent être à nouveau ramollis en les chauffant pour les porter à une température suffisamment élevée pour soulager les contraintes internes, ce qui permet aux cristaux de reprendre une forme plus uniforme et de rétablir la ductilité et la malléabilité du métal; cette opération s'appelle le recuit. L'étude de la structure des grains des métaux anciens peut révéler d'importants renseignements techniques sur les méthodes de travail du métal employées pour fabriquer un objet (en supposant, bien entendu, que cette information n'a pas été détruite par les traitements thermiques).

Typiquement, les alliages sont moins malléables que les métaux purs dans la mesure où ils constituent un mélange d'au moins deux éléments. Le mélange peut déformer le réseau cristallin, surtout lorsque les atomes des métaux présentent de nettes différences de taille. À cause de cette déformation, il devient plus difficile de déplacer les atomes et de les faire glisser les uns sur les autres par martelage ou un autre procédé mécanique, ce qui, en pratique, donne un matériau plus dur et moins malléable.

Sources : Barclay (1992); Carter (1979); Scott (1991); Street et Alexander (1995).

PLACAGE

ÉLECTRODÉPOSITION ET IMMERSION À CHAUD

L'électrodéposition est un procédé qui permet de déposer par électrolyse une couche de métal sur une surface conductrice solide. (L'annexe 2, à la fin du présent chapitre, contient des précisions sur l'électrolyse.) L'électrodéposition a été brevetée en 1840 par Elkington and Co. de Birmingham, en Angleterre. Le procédé exige une alimentation électrique externe et un électrolyte approprié (solution contenant un sel métallique du métal de placage). Le courant circule dans la solution et les réactions de réduction qui se produisent à la surface de la cathode réduisent les ions métalliques en solution pour former le métal.

Une couche métallique appliquée par électrodéposition (p. ex. étain électrodéposé sur du fer) n'adhère habituellement pas aussi bien au métal de base qu'une couche appliquée par immersion à chaud (p. ex. immersion du fer dans de l'étain en fusion) parce que l'immersion à chaud permet la formation de composés intermétalliques et d'une liaison métallurgique solide entre les couches, ce que l'électrodéposition seule n'accomplit pas. Par contre, si les objets plaqués par électrodéposition sont chauffés suffisamment pour faire fondre la surface puis brusquement refroidis, des composés intermétalliques peuvent alors se former et la liaison est plus solide.

ÉLECTROFORMAGE (GALVANOPLASTIE)

L'avènement de l'électroformage remonte à la même époque que celui de l'électrodéposition; il s'agit d'une variante spécifique de l'électrodéposition qui sert à fabriquer des reproductions d'objets métalliques. À l'origine, ce procédé était désigné par le terme « galvanoplastie » qui renvoyait souvent au dépôt électrolytique sur le plâtre. Il consiste à recouvrir un moulage non métallique de l'objet à reproduire avec un agent conducteur (p. ex. le graphite) puis à le recouvrir d'une couche relativement épaisse de métal, habituellement du cuivre. Une fois l'électrodéposition terminée, le moule original en plâtre est supprimé, laissant une reproduction fidèle de l'objet original. Quoiqu'il puisse être difficile de distinguer la reproduction de l'original, les reproductions obtenues par électroformage présentent habituellement une texture granuleuse à l'envers ou à l'intérieur de l'objet.

DÉPÔT AUTOCATALYTIQUE

Le dépôt autocatalytique fait intervenir des produits chimiques plutôt que le passage d'un courant électrique pour produire la couche de placage. Dans ce cas, on prépare deux solutions, l'une contenant un sel métallique et l'autre, un agent réducteur. Quand les deux solutions sont mêlées, les ions métalliques en solution sont réduits en métal et précipitent. Un procédé de dépôt autocatalytique de l'argent a été inventé dans les années 1830 pour déposer une couche d'argent métallique sur le verre. Dès les années 1850, ce procédé aboutissait à la fabrication de miroirs à dos recouvert d'argent. Les solutions de nickel destinées à recouvrir par dépôt autocatalytique des surfaces métalliques d'une couche de nickel ont fait leur apparition sur le marché en 1945. Dès 1965, ces solutions permettaient d'appliquer à température ambiante un revêtement en nickel sur des objets en plastique.

REVÊTEMENT PAR CONVERSION CHIMIQUE

Quand un métal à l'état solide est plongé dans une solution qui contient des ions d'un métal plus noble, les ions peuvent être réduits et recouvrir le solide à mesure que celui-ci se corrode. Cette interaction a été employée intentionnellement pour plaquer un métal : le procédé s'appelle « revêtement par conversion chimique ». Par exemple, si le cuivre métallique est plongé dans une solution de nitrate d'argent,

une fine couche d'argent se dépose à la surface du cuivre. Ce procédé a été employé pour recouvrir des surfaces de cuivre d'une fine couche de platine ou d'or. Comme dans le cas du dépôt autocatalytique, le procédé ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. On l'appelle également procédé au trempé ou revêtement par conversion.

POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE

Ce procédé, que l'on appelle aussi polissage électrochimique, sert à donner un fini brillant et lisse aux métaux plaqués et aux aciers inoxydables. Le métal à polir est placé en anode dans une cellule électrochimique et sa corrosion est forcée. La dissolution est dirigée préférentiellement sur les déformations microscopiques de la surface, soit les aspérités et saillies, d'où le nivellement de la surface qui devient alors brillante.

Sources : Bewer et Scott (1995); Child (1993); Krulik (1994); Larsen (1984); Lewis (1988); Raub (1993); Roberts (1999); Score et Cohen (1995); Scott (2002).

IDENTIFICATION DES MÉTAUX

Il y a souvent lieu d'identifier les métaux présents dans les collections de musée, à des fins de recherches, pour les constats d'état et les traitements de restauration ou pour bien identifier les objets mis en exposition. Les diverses méthodes d'identification détaillées ci-dessous sont communément utilisées et sont utiles.

COULEUR DU MÉTAL

À l'état pur et non corrodé, l'or est jaune, le cuivre est rose saumon et les autres métaux abordés dans le présent ouvrage sont argentés. La couleur des alliages formés de ces métaux varie (par exemple, à mesure que des éléments d'alliage sont ajoutés au cuivre, sa couleur passe du rose saumon à divers tons jaunes ou argentés). Certains alliages sont formés de plusieurs éléments différents et leur couleur définitive dépend de la proportion relative de ces divers composants. Par contre, ce n'est pas le métal présent en plus forte concentration qui donne forcément sa couleur à l'alliage. Ainsi, les alliages de cuivre et de nickel qui contiennent aussi peu que 12 % massique de nickel sont argentés (de 1982 à 2000, la pièce de cinq cents canadienne était frappée avec un alliage contenant 75 % massique de cuivre et 25 % massique de nickel, mais elle était néanmoins argentée). De surcroît, l'application d'un placage métallique sur un métal de base complique l'identification des métaux par la couleur.

La figure 1.7 montre la réflectivité de sept des métaux abordés dans le présent ouvrage. Le cuivre et l'or ont une couleur rouge ou jaune parce qu'ils présentent une faible réflectivité du côté du bleu dans le spectre. Les autres métaux sont argentés avec un léger lustre jaunâtre ou bleuâtre, selon leur réflectivité. Le nickel et l'argent présentent un lustre jaunâtre chaud parce que leur réflectivité est légèrement moindre du côté violet du spectre. Le zinc a un lustre bleuâtre plus froid parce que sa réflectivité est légèrement moindre du côté rouge du spectre.

Sources : Nassau (1983); Weaver et Frederikse (1998).

CRISTALLINITÉ

La cristallinité des métaux est parfois visible en surface et peut donner une indication du type de métal. Prenons, par exemple, le fer galvanisé que l'on obtient en submergeant le fer dans du zinc en fusion (immersion à chaud). En refroidissant, le zinc prend une texture cristalline caractéristique (voir la figure 13.2, p. 168) perceptible au toucher. Certains fers-blancs (obtenus par immersion à chaud du fer dans de l'étain en fusion) peuvent présenter cette même texture, quoique celle-ci soit alors habituellement plus fine. La nature cristalline des métaux est aussi visible aux extrémités des morceaux cassés, même si elle ne permet pas nécessairement de les identifier dans ce cas.

Source : Institut canadien de conservation (2002b).

PREUVES DOCUMENTAIRES

Lorsque l'on tente d'identifier les métaux que contient un objet, il faut toujours commencer par

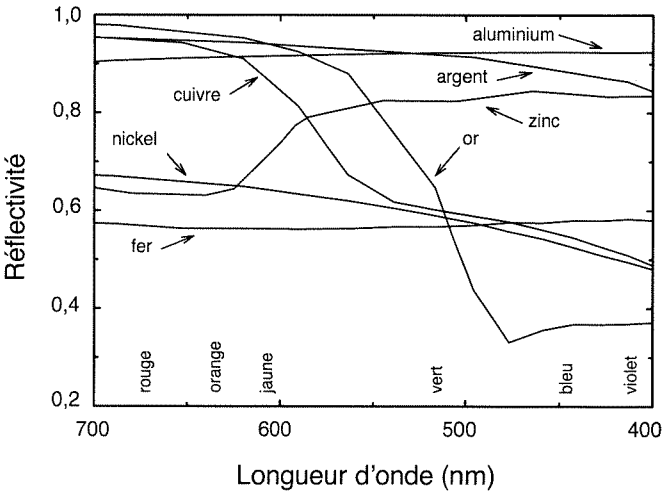

Figure 1.7. La réflectivité (réflexion en incidence normale) de sept des neuf métaux abordés dans le présent ouvrage (il manque le plomb et l'étain). D'après Weaver et Frederikse (1998).

consulter des livres, des catalogues spécialisés, des magazines de l'époque ou des annonces publicitaires. En effet, les fabricants décrivaient souvent en détail les techniques et matériaux dont ils se servaient. Les métaux précieux peuvent aussi arborer des marques, des poinçons ou des numéros. Depuis quelques siècles, bien des pays ont adopté la pratique de poinçonner les objets en argent et en or en fonction de leur pureté et de la date de fabrication (le chapitre 11, « L'argent », contient des précisions sur le poinçonnage des métaux précieux). Les objets faits d'autres métaux peuvent aussi présenter des marques de commerce ou de catalogage ou divers autres poinçons.

Sources : Child (1988); Institut canadien de conservation (2002a).

Système de numérotation unifiée (UNS)

Dans le cas des objets de fabrication récente, il est possible de se reporter aux systèmes de numérotation nationaux ou internationaux qui rendent compte des alliages métalliques (et de leur composition) actuellement en usage. Le numéro attribué à un alliage est utile pour consigner la nature du matériau original servant à fabriquer un objet neuf ou du matériau ajouté à un objet pour le réparer.

En Amérique du Nord, le système actuel de désignation des alliages est le Unified Numbering System (UNS), ou système de numérotation unifiée, qui est administré conjointement par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et la Society of Automotive Engineers (SAE). L'UNS identifie les métaux et alliages commerciaux qui entrent dans la production et l'utilisation régulières. La désignation UNS prend la forme d'un préfixe d'une lettre suivi de cinq chiffres (p. ex. Axxxxx pour l'aluminium, Pxxxxx pour les métaux précieux, Sxxxxx pour les aciers inoxydables). Les numéros UNS de maints alliages sont fournis dans le présent document (habituellement dans les tableaux).

Sources : ASTM (2001a); SAE et ASTM (2001).

Techniques de fabrication

Pour fabriquer un objet en métal, il faut d'abord imprimer au métal une forme initiale en ayant recours à l'une de deux techniques fondamentales : la coulée ou le corroyage. Un objet coulé est obtenu en versant un métal en fusion dans un moule. Par exemple, une statue en bronze coulée résulte de la solidification dans un moule du bronze en fusion. Pour couler le fer, celui-ci doit contenir suffisamment de carbone pour qu'il soit possible de le faire fondre et de le couler. Un objet en métal corroyé (ou forgé) est fabriqué par martelage, laminage, filage, forgeage ou étirage alors que le métal est à l'état solide. Comme les métaux sont plus ductiles à températures élevées, ils sont souvent travaillés à chaud (mais non au point où ils fondent). Le fer peut être martelé en formes utiles pendant qu'il est chauffé à rouge.

Il existe une foule de techniques de façonnage et de finition des métaux. Le fait de pouvoir reconnaître les techniques de fabrication utilisées pour produire un objet en métal peut parfois permettre d'identifier le ou les métaux présents (particulièrement dans le cas du fer). Par exemple, la présence de marques de moule indique qu'un objet a été coulé alors que des marques d'outils superficielles sont révélatrices du type de corroyage subi.

La fabrication d'un objet suppose quatre étapes fondamentales :

- la mise en forme, soit l'étape à laquelle on imprime aux lingots de métal une forme initiale;
- le façonnage, soit l'étape à laquelle on détermine les dimensions définitives de l'objet;
- l'assemblage, soit le montage de pièces préfabriquées;
- la finition, soit la décoration de l'objet ou l'application de mesures protectrices supplémentaires.

Le tableau 1.4, loin d'être exhaustif, contient des exemples de procédés qui interviennent aux étapes de la mise en forme, du façonnage, de l'assemblage et de la finition.

Sources : Hodges (1964); Maryon (1971); Scott (1991); Street et Alexander (1995); Young et Fennell (1980).

Tableau 1.4. Techniques de fabrication des objets de métal

Étape de la fabrication	Exemples
mise en forme	coulée, forgeage, laminage
façonnage	fraisage, tournage, repoussage, meulage, estampage, coupage, perçage
assemblage	brasage dur ou tendre, soudage, rivetage, boulonnage, sertissage, collage
finition	placage, brunissage, polissage, gravure chimique, sablage, peinture, laquage, gravure mécanique, ciselure, repoussage, émaillage, patinage

COULEUR DES PRODUITS DE CORROSION

La couleur et l'apparence des produits de corrosion qui se forment sur divers métaux peuvent aussi servir à deviner, avec une exactitude raisonnable, le type de métal que contient un objet. La couleur peut dépendre de l'état d'oxydation du métal dans le produit de corrosion. Par exemple, les composés de cuivre dont le cuivre est en état d'oxydation de +1 (qui s'écrit Cu(I) ou Cu^{+}) peuvent être rouges, noirs ou incolores alors que ceux dont le cuivre est en état d'oxydation de +2 (Cu(II) ou Cu^{2+}) sont habituellement de jolis verts ou bleus. Le tableau 1.5 rend compte sommairement de la couleur typique des produits de corrosion (des précisions sur la couleur exacte et la composition des produits de corrosion sont fournies dans les chapitres individuellement consacrés aux divers métaux dont il est question ici).

Un survol de l'apparence des surfaces stables et instables suit.

Surfaces stables : les couches de corrosion stables présentes sur les objets en métal sont généralement adhérentes et leur épaisseur n'augmente pas (ou très peu) avec le temps. Elles sont habituellement plus épaisses et inégales sur les alliages archéologiques que sur les alliages modernes. Sur les objets en cuivre ou en alliages de cuivre, les surfaces stables sont caractérisées par une vaste gamme de patines naturelles et artificielles (intentionnelles) dont la couleur varie du rouge au brun, au noir et au bleu et à diverses teintes de vert. Dans le cas du fer corrodé, les surfaces stables ont tendance à être compactes et adhérentes et leur couleur varie du bleu-noir au rouge-brun. Dans le cas des objets en plomb et en alliage d'étain *pewter* au plomb, les surfaces stables sont généralement gris foncé, quoique la couleur peut varier du noir au brun.

Corrosion active : dans les textes consacrés à la conservation, le terme « corrosion active » désigne généralement la corrosion récente ou nouvelle présente sur un objet. L'effrittement, la fissuration ou la présence d'écailles à proximité de l'objet sont des signes de corrosion active. Les dommages physiques de ce type peuvent être dus à la corrosion qui s'est récemment formée à la surface métallique puis qui s'est propagée contre le matériau sus-jacent (produits de corrosion, peinture, vernis, etc.) ou à l'absorption d'eau par des contaminants en surface (p. ex. sels), ce qui a causé une augmentation de volume. L'efflorescence et la déliquescence sont également indicatrices de la présence sur une surface de sels qui activent la corrosion. L'efflorescence prend la forme de dépôts superficiels pulvérulents lorsque les sels perdent leur eau de cristallisation et la déliquescence est l'eau qui se forme à la surface d'un objet lorsque les sels absorbent de l'eau. La corrosion active peut

TABLEAU 1.5. COULEUR TYPIQUE DES PRODUITS DE CORROSION

Métal	Couleur typique des produits de corrosion	Remarque
aluminium	incolore ou blanc	• peuvent être difficiles à identifier par diffraction des rayons X
argent	noir, blanc	• les composés blancs argentés peuvent noircir quand ils sont exposés à la lumière • une ternissure mince peut présenter des teintes de polarisation
cuivre	Cu(I) : rouge, noir, incolore Cu(II) : vert, bleu	• vaste gamme de jolies teintes • la corrosion active est vert pâle • les sulfures de cuivre et de fer peuvent être dorés
étain	noir, blanc	• les sulfures d'étain peuvent être dorés
fer	Fe(II,III) : noir Fe(III) : rouge, jaune, orange	• la rouille est de couleur orange • les sulfures de fer peuvent être dorés
nickel	vert	• rare car le nickel est résistant à la corrosion
or	—	• les produits de corrosion sont généralement attribuables à d'autres éléments présents dans l'alliage (p. ex. cuivre, argent)
plomb	blanc, rouge, jaune	• la corrosion active est blanche
zinc	incolore ou blanc	• la poussière de zinc métallique est bleu-gris foncé

prendre une apparence distincte selon les différents métaux et alliages :

- Cuivre et alliages de cuivre — la « maladie du bronze » est une forme bien connue de corrosion active caractérisée par la formation rapide de petites taches poudreuses, de couleur vert pâle, à la surface de l'objet (voir la figure 6.6, p. 72).
- Fer — La corrosion active est généralement le fait de la contamination par des ions chlorure; la corrosion récente se forme entre l'âme métallique d'un objet et la couche de corrosion externe. Des fragments présents à proximité de l'objet (figure 1.8) ou des taches orange vif sur l'objet (voir la figure 8.13, p. 117) sont tous deux des indications manifestes de la corrosion active du fer. Le produit de corrosion présent dans ces taches rouge orangé vif est souvent de l'hydroxyde et oxyde de fer β-FeO(OH), soit un minerai appelé akaganéite. La contamination du fer par des ions chlorure peut aussi provoquer un autre symptôme de la corrosion active, « l'exsudation », qui est une forme de déliquescence. L'exsudation se manifeste d'abord sous forme de gouttelettes jaunes, brunes ou oranges qui se forment quand l'humidité relative est élevée et qui se transforment en cloques desséchées après baisse du taux d'humidité relative.
- Plomb et alliage d'étain *pewter* au plomb — La corrosion active est caractérisée par la formation d'une poudre blanche légèrement adhérente. La figure 1.9, illustre le problème sur des jetons en plomb. La poudre peut être répartie uniformément sur toute la surface de l'objet ou se manifester localement en petites taches. La présence de poudre à proximité d'un objet qui n'a pas été déplacé est manifestement un signe de corrosion active. La poudre blanche est du carbonate et hydroxyde de plomb [plus souvent appelé blanc de plomb ou céruse, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$)]; sa formation est le plus souvent attribuable aux vapeurs dégagées par des acides organiques volatils.

Sources : Cronyn et Robinson (1990); Institut canadien de conservation (1995, 1997); Pearson (1987).

DENSITÉ

La densité d'un objet peut aussi donner une indication du métal présent. La densité est une mesure de la compacité d'une substance exprimée par sa masse par unité de volume (p. ex. grammes au centimètre cube, g cm^{-3}). Il est facile de mesurer la densité d'un objet fait d'un métal unique ou d'un alliage (c.-à-d. un objet qui n'est pas un objet composite formé de plus d'un matériau) s'il est possible de le plonger sans danger dans un liquide. Avant de plonger un objet dans un liquide quelconque, il faut absolument vérifier qu'il ne présente pas de peinture, de vernis-laque, de vernis ou autre traitement superficiel qui pourrait être endommagé par l'immersion. Si l'on opte de plonger l'objet dans de l'alcool, la surface métallique sèche rapidement une fois l'objet retiré du bain d'immersion (l'éthanol anhydre ne contient pas d'eau et est à utiliser de préférence, si possible).

On commence par peser l'objet à l'air libre pour mesurer sa masse dans l'air. Ensuite, on le plonge dans un bain d'un liquide quelconque et on le pèse de nouveau (une balance munie d'un crochet sur sa face antérieure est utile à cette étape) pour mesurer sa masse dans un liquide. L'équation suivante permet ensuite de calculer la densité de l'objet :

Figure 1.8. Les produits de corrosion qui entourent le clou du haut sont signes que le clou est instable et fait l'objet d'une corrosion active. Les deux clous du bas sont stables.

Figure 1.9. Les jetons en plomb couverts de corrosion blanche et entourés de particules blanches sont atteints par la corrosion active; ce n'est pas le cas des autres.

$$\text{densité de l'objet} = \frac{(\text{masse dans l'air}) \times (\text{densité du liquide})}{(\text{masse dans l'air}) - (\text{masse dans liquide})}$$

(Remarque : à 20 °C, l'éthanol anhydre a une densité de 0,789 g cm^{-3}; la densité de l'eau est de 0,998 g cm^{-3}.)

Une fois calculée la densité du métal que contient l'objet, il suffit de la comparer aux valeurs de la densité des métaux purs et des alliages publiées dans la littérature pour trouver celle qui se rapproche le plus de la valeur obtenue. La densité des neuf métaux (en forme pure) abordés dans cet ouvrage est fournie dans le tableau 1.6.

TABLEAU 1.6. DENSITÉ DES MÉTAUX

Métal	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)
aluminium	2,70
argent	10,5
cuivre	8,96
étain	7,31
fer	7,87
nickel	8,90
or	19,3
plomb	11,35
zinc	7,13

Voir les sources citées ci-après pour trouver la densité de divers alliages.

Sources : ASTM (2001b); Smithells (1976); Thompson (1971).

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Les métaux peuvent être plus ou moins magnétiques ou non magnétiques. Le fer et la plupart de ses alliages (aciers ordinaires, fontes, certains aciers inoxydables) sont fortement magnétiques, quoique certains aciers inoxydables non magnétiques peuvent prendre un faible magnétisme quand ils sont travaillés à froid. Le nickel et le cobalt sont aussi fortement magnétiques quoique leurs alliages peuvent l'être ou non, selon leur composition et la température. Par exemple, le Monel, un alliage de nickel et de cuivre (66 % massique de nickel, 34 % massique de cuivre), peut perdre ses propriétés magnétiques quand il est chauffé à 100 °C. Les métaux non ferreux et leurs alliages (exception faite du cobalt et du nickel) ne sont pas magnétiques. Certains produits de corrosion (p. ex. la magnétite) sont aussi magnétiques. On peut se servir d'un aimant permanent pour vérifier le magnétisme d'un métal ou la présence de matériaux magnétiques dans un objet archéologique récemment mis au jour, une feuille de fer rouillée ou sous une couche de placage. Si le métal que contient une feuille de fer est entièrement rouillé, il est alors complètement minéralisé et ses propriétés magnétiques sont moindres que celles d'une feuille en fer non corrodée.

ESSAIS PONCTUELS AVEC AGENT CHIMIQUE

Les essais ponctuels avec un agent chimique peuvent être utilisés avec d'autres méthodes simples, comme les propriétés magnétiques et la mesure de la densité, pour déterminer quels métaux sont présents dans un objet. Ces essais ont été mis au point pour dépister les ions métalliques en solution. Ils permettent de distinguer facilement les métaux purs, mais les alliages ne peuvent être caractérisés sans équivoque parce que les concentrations des métaux présents dans un alliage peuvent être nettement inférieures à la marge d'erreur associée à la méthode d'essai. Un essai ponctuel avec agent chimique peut laisser une marque à la surface d'un objet et peut donc ne pas convenir dans le cas des objets de musée. De plus, il peut arriver que différents ions métalliques provoquent le même changement de couleur de la bandelette d'essai, ce qui peut confondre l'interprétation du résultat. Pour obtenir des résultats définitifs, il faut avoir recours à des techniques d'analyse modernes.

Laver (1978), Townsend (1988) et Odegaard *et al.* (2000) abordent spécifiquement l'utilisation d'essais ponctuels dans le cas des objets de musée et constituent d'excellentes sources d'information sur la façon d'effectuer ces essais. Ces ouvrages détaillent l'identification des métaux présents dans un objet au moyen de divers agents chimiques; ils recommandent fréquemment le recours à l'électrolyse pour dégager des ions métalliques dans une solution où ils peuvent ensuite être détectés. Les annexes 1 (p. 17) et 2 (p. 18) contiennent des précisions sur les essais ponctuels et l'électrolyse.

Sources : Feigl et Anger (1972); Laver (1978); Odegaard *et al.* (2000); Townsend (1988); Wilson (1974).

MÉTHODES D'ANALYSE

Les techniques d'analyse modernes réduisent beaucoup la conjecture et fournissent beaucoup

plus d'information que les essais ponctuels susmentionnés. Ainsi, la radiographie fournit de l'information sur la forme d'un objet métallique archéologique recouvert d'une couche de produits de corrosion et de résidus de terre qui le dissimulent. La radiographie peut aussi donner une indication de l'étendue et de l'emplacement du métal et de la corrosion et de la présence de placages, de joints de soudure ou de fissures. La radiographie permet d'obtenir sur une surface sensible l'image d'un objet exposé à des rayons (habituellement des rayons X ou gamma).

Bien des techniques d'analyse exigent le prélèvement d'un échantillon de l'objet. Avant d'aller de l'avant, il est important de consulter toutes les personnes concernées (p. ex. restaurateur, conservateur, propriétaire) par ce prélèvement et d'obtenir la permission du propriétaire de l'objet. Un analyste expérimenté est la personne la mieux placée pour décider de la nécessité de prélever un échantillon et, le cas échéant, de la taille de celui-ci. Le prélèvement d'un échantillon exige l'exercice d'un soin rigoureux pour éviter d'endommager ou de défigurer l'objet. Pour cette raison, il vaut mieux s'en remettre à un scientifique spécialisé dans le domaine ou à un restaurateur. Si l'échantillon est de grande dimension et qu'il faudra remplir l'endroit où il a été prélevé, il faut consulter un restaurateur.

Analyse des métaux : dans le cas d'un objet fait de métal, on combine habituellement la métallographie et l'analyse élémentaire pour identifier la microstructure et les éléments présents.

La métallographie est l'étude de coupes polies d'échantillons prélevés sur des objets en métal. Elle se fait habituellement au moyen d'un microscope photonique qui permet d'étudier la microstructure de l'alliage. Les échantillons métallographiques sont habituellement montés sur un support en résine, polis puis marqués pour en faire ressortir la microstructure. Outre le métal, les échantillons peuvent renfermer des produits de corrosion, des couches de peinture ou des couches de placage. En observant les microstructures, les métallurgistes peuvent cerner la nature de l'alliage, les traitements thermiques qu'il a subis, la corrosion et parfois même la technique de fabrication. L'exemple présenté à la figure 1.10 consiste en la coupe transversale de fer corroyé, type de fer relativement pur qui renferme des inclusions de laitier.

La spectrométrie de fluorescence des rayons X et la microanalyse se prêtent à une analyse élémentaire d'un échantillon métallique. Il est toutefois bon de noter que ces deux techniques détectent les éléments présents à la surface de l'échantillon. Par conséquent, si l'échantillon est prélevé à la surface d'un objet plutôt qu'en son centre, le résultat des analyses peut ne pas correspondre à la composition réelle du métal sous-jacent, surtout s'il s'agit d'un objet plaqué ou que certains éléments superficiels ont été minés par la corrosion sélective. La figure 1.11 fournit un exemple de l'analyse élémentaire d'une pièce de fer corroyé.

Il est possible d'identifier les éléments traces présents dans les métaux en prélevant des petits échantillons d'une partie non corrodée et en les examinant au

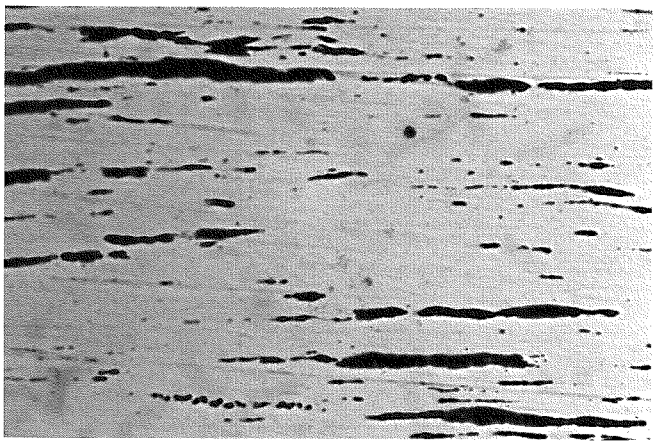

Figure 1.10. Coupe transversale d'une pièce de fer corroyé. La microstructure du fer corroyé présente des inclusions de laitier (parties foncées) dans une matrice de fer (ferrite, parties claires). Le laitier est étiré dans le sens du travail du métal. Agrandissement x *50. Photographie par H. Unglik, Parcs Canada.*

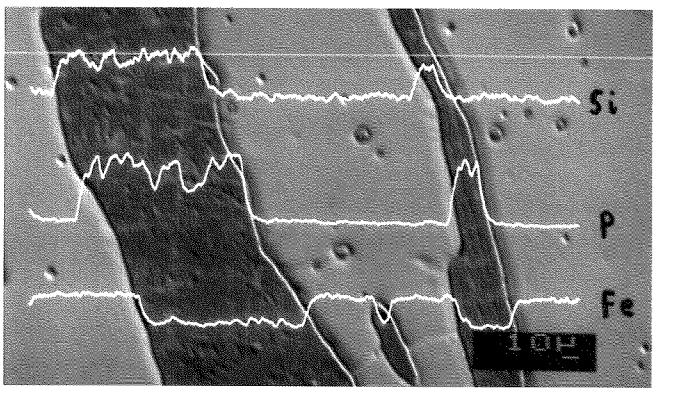

Figure 1.11. Micrographie électronique à balayage d'un clou en fer corroyé provenant de L'Anse-aux-Meadows (T.-N.-L). L'analyse élémentaire révèle que les parties claires présentent de fortes concentrations de fer (Fe) et que les parties foncées (c.-à-d. le laitier) sont riches en silicium (Si) et en phosphore (P). Agrandissement x *400. Photographie par H. Unglik, Parcs Canada. D'après Unglik et Stewart (1999).*

moyen de techniques comme l'analyse par activation neutronique et la spectroscopie d'émission atomique avec source à plasma généré par couplage inductif (ICP/AES). Avec l'analyse par activation neutronique, l'échantillon est irradié dans un réacteur nucléaire et les éléments sont dépistés en fonction des rayons gamma caractéristiques qu'ils émettent après l'irradiation. Avec l'ICP/AES, un petit échantillon est entièrement dissous dans une solution (p. ex. par dissolution acide) puis atomisé dans du plasma à haute température. Il est alors possible d'identifier bon nombre des éléments présents dans la solution grâce à la lumière qu'ils émettent après avoir été atomisés dans le plasma.

Analyse du matériau de surface : la composition chimique des matériaux de surface, comme les revêtements et les produits de corrosion organiques (p. ex. savons métalliques) et inorganiques (p. ex. sels métalliques), peut être déterminée en ayant recours à des techniques analytiques comme la microanalyse combinée à la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

La diffraction des rayons X permet d'identifier des composants cristallins présents dans un matériau solide (p. ex. métal, matière inorganique ou organique). Si le solide s'est cristallisé suivant une structure ordonnée, la diffraction des rayons X est très efficace. Par contre, si la cristallisation est désordonnée (le solide est alors dit amorphe), il n'est pas toujours possible de la discerner. Les produits de corrosion comme les oxydes d'aluminium, les oxydes de fer et les sulfures de cuivre sont souvent amorphes et il est difficile de les identifier au moyen de cette technique.

L'IRTF est particulièrement utile pour identifier les matières organiques présentes à la surface d'un objet en métal (p. ex. peintures, cires, savons métalliques), mais elle permet aussi de distinguer certains matériaux inorganiques. Si le matériau est un mélange de plusieurs composés, il peut être difficile d'établir la composition chimique exacte de chacun d'eux, même s'il est possible de reconnaître la famille ou le groupe de la matière organique (p. ex. alcool, acide). Le couplage CG-SM peut permettre de séparer et d'identifier les composés présents dans un échantillon, souvent après que l'IRTF a été utilisée pour se faire une idée générale des familles de composés présents.

Sources : Institut canadien de conservation (2002b); Scott (1991); Wainwright (1990); Wayman (1989).

ANNEXE 1 : BANDELETTES POUR LES ESSAIS PONCTUELS

Les agents chimiques requis pour effectuer les essais ponctuels se classent en deux catégories :

- indicateurs chimiques (p. ex. la cacothéline) qui changent de couleur lorsqu'ils sont exposés à un ion métallique spécifique en solution, d'où leur utilité comme moyen d'identifier le métal en question;
- autres réactifs chimiques (p. ex. eau, chlorure de sodium, acide chlorhydrique) qui peuvent être requis pour compléter l'essai, souvent à titre d'électrolyte dans lequel le métal se corrode.

On peut fabriquer des bandelettes d'essai en faisant tremper du papier filtre dans une solution d'un indicateur chimique approprié puis en le laissant sécher. Autrement, on trouve sur le marché des bandelettes préfabriquées qui réagissent avec maints ions métalliques; dans ce cas, l'indicateur chimique est déjà imprégné au papier. Certaines bandelettes d'essai disponibles sur le marché (fabriquées en Allemagne par Macherey-Nagel ou E. Merck) pour l'identification des métaux abordés dans cet ouvrage sont énumérées dans le tableau 1.7, p. 18.

Chaque marque est assortie d'avantages et d'inconvénients. Les bandelettes d'essai fabriquées par Macherey-Nagel sont suffisamment grandes pour qu'il soit possible de les couper en nombreux morceaux plus petits (ce qui permet donc d'exécuter maints essais) alors que celles fabriquées par E. Merck sont petites et ne se prêtent donc qu'à l'exécution d'un seul essai. En revanche, E. Merck fournit les réactifs avec les bandelettes, ce que Macherey-Nagel ne fait pas.

Il n'existe pas de bandelettes d'essai préfabriquées pour l'or ou l'étain. Cependant, Odegaard *et al.* (2000) décrivent des méthodes d'essai ponctuel relativement simples pour ces deux métaux : l'or exige une électrolyse et du chlorure de sodium, du chlorure d'étain(II) et de l'acide chlorhydrique; l'étain exige une électrolyse, du chlorure de sodium et de la cacothéline.

Sources : Feigl et Anger (1972); Laver (1978); Odegaard *et al.* (2000); Townsend (1988).

FOURNISSEURS DE BANDELETTES POUR LES ESSAIS PONCTUELS

Macherey-Nagel
www.mn-net.com
distribution au Canada par
Aldert Chemicals Ltd.
4889, rue Dundas Ouest, bureau 5
Islington ON M9A 1B2
tél. : (416) 236-4222 ou 1 800 268-6656

E. Merck
www.merck.com
distribution au Canada par
VWR International
2360, chemin Argentia
Mississauga ON L5N 5Z7
tél. : (905) 813-7377 ou 1 800 932-5000

TABLEAU 1.7. EXEMPLES DE BANDELETTES D'ESSAI PONCTUEL EN VENTE SUR LE MARCHÉ

Métal	Bandelettes d'essai commerciales	Autres réactifs requis	Électrolyse requise	Prix (en 2004, en $ canadiens)
aluminium	Aldert 90721 bandelette d'essai pour l'aluminium	acide chlorhydrique acétate de sodium hydroxyde d'ammonium acide acétique	oui	55 $ les 100 feuilles (une feuille mesure 2 x 7 cm)
argent	Aldert 90732 bandelette d'essai pour l'argent	chlorure de sodium chlorure d'ammonium acide chlorhydrique	oui	55 $ les 200 feuilles (une feuille mesure 2 x 7 cm)
cuivre	Aldert 90601 bandelette Cuprotesmo	eau distillée	non	70 $ les 40 feuilles (une feuille mesure 2,5 x 4 cm)
fer	Aldert 90725 bandelette Bipyridyl	chlorure de sodium	oui	55 $ les 200 feuilles (une feuille mesure 2 x 7 cm)
nickel	Aldert 90730 bandelette d'essai pour le nickel	chlorure de sodium	oui	55 $ les 200 feuilles (une feuille mesure 2 x 7 cm)
plomb	Aldert 90602 bandelette Plumbtesmo	eau distillée	non	70 $ les 40 feuilles (une feuille mesure 2,5 x 4 cm)
zinc	essai pour le zinc Merckoquant 10038	réactif fourni (hydroxyde de sodium)	non	106 $ les 100 feuilles (une feuille mesure 6 x 6 mm)

ANNEXE 2 : ÉLECTROLYSE

Par définition, l'électrolyse est la provocation de changements chimiques causés en passant un courant dans une cellule électrochimique. L'alimentation en courant peut être assurée par une pile ou un bloc d'alimentation. Des bulles de gaz peuvent se former à l'une ou l'autre des électrodes à cause de l'électrolyse de l'eau. Des bulles d'oxygène peuvent ainsi se former à l'anode à mesure que l'eau s'oxyde ($2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$) tandis que des bulles d'hydrogène peuvent se former à la cathode avec la réduction de l'eau ($2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$).

ÉLECTROLYSE VISANT À FORCER LA CORROSION

Pour réussir à identifier les composants métalliques d'un objet, il est souvent utile, voire indispensable, d'avoir recours à l'électrolyse, représentée à la figure 1.12. Une cellule électrochimique est créée en fixant le métal que contient l'objet à la borne positive (⊕ rouge) de la pile (le métal se trouvant alors en anode) et en fixant des pinces métalliques à la borne négative (⊖ noire) (les pinces faisant alors office de cathode). On ferme ensuite le circuit en ramassant avec les pinces la bandelette d'essai humectée (la solution employée pour humecter la bandelette de papier varie selon l'essai que l'on effectue) et en appliquant une extrémité de la bandelette humectée sur la surface du métal. (Remarque : il faut faire bien attention d'éviter tout contact direct des pinces avec la surface du métal.) Lorsque le métal se trouve ainsi relié à la pile, il se corrode et les ions métalliques sont forcés en solution où ils peuvent être détectés avec des bandelettes d'essai, habituellement grâce à un changement de couleur de la bandelette.

ÉLECTROLYSE VISANT À RÉDUIRE LES PRODUITS DE CORROSION

On peut aussi avoir recours à l'électrolyse pour réduire les produits de corrosion. Par exemple, en soumettant du fer rouillé à l'électrolyse, l'oxyde et hydroxyde de fer rouge FeO(OH) peut être réduit en magnétite noire Fe_3O_4. Le fer que contient FeO(OH) est initialement présent sous forme d'ions trivalents (c.-à-d. Fe^{3+}), mais des ions Fe^{3+} sont réduits en cours d'électrolyse et deviennent bivalents (c.-à-d. Fe^{2+}), ce qui donne lieu à la formation de magnétite qui contient à la fois des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Pour effectuer cette électrolyse, le métal corrodé est fixé à la borne négative de la pile ou du bloc d'alimentation et se trouve alors en cathode de la cellule électrochimique. Un autre métal, par exemple de l'acier inoxydable, est fixé à la borne positive et devient l'anode. Lorsque cette technique est employée à échelle réduite, on parle d'électrolyse ponctuelle (illustrée à la figure 1.13).

Sources : Laver (1978); Roberts (1999).

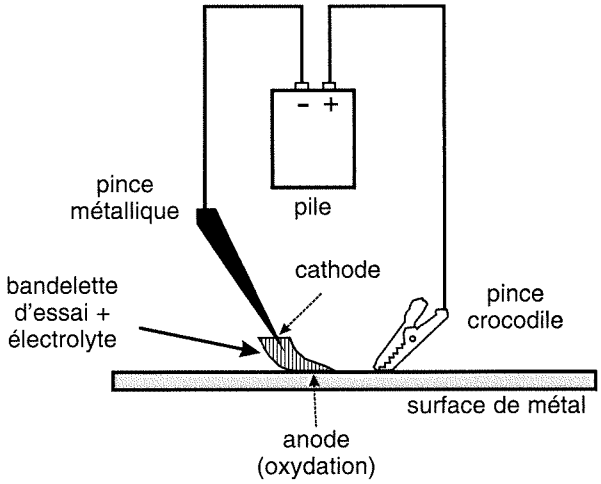

Figure 1.12. Représentation schématique de l'emploi de l'électrolyse pour effectuer des essais ponctuels. Le métal est placé en anode et sa corrosion est forcée, ce qui provoque le dégagement d'ions métalliques en solution qui sont ensuite détectés. D'après Laver (1978).

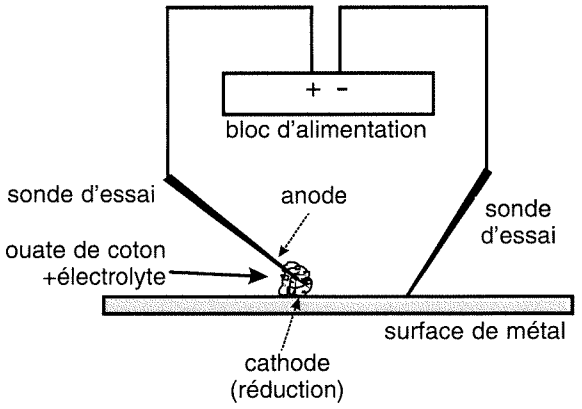

Figure 1.13. Représentation schématique de l'emploi de l'électrolyse pour provoquer une réduction de la corrosion localisée (électrolyse ponctuelle). Le métal corrodé est placé en anode et les réactions de réduction se produisent à la surface du métal corrodé.

2 LA CORROSION

INTRODUCTION

La corrosion présente sur les objets métalliques est parfois prisée pour sa couleur, sa beauté ou sa stabilité, mais elle peut aussi déplaire parce qu'elle empêche de voir la surface originale de l'objet ou parce qu'elle en fragilise la structure physique, auquel cas elle peut même être considérée comme dangereuse. L'une des premières étapes du soin des objets métalliques consiste donc à déterminer si la corrosion est désirable ou dangereuse. Si elle pose problème, il faut prendre des mesures pour en empêcher la formation ou pour venir à bout des problèmes qu'elle cause, ce qui exige de comprendre le mécanisme de la corrosion.

La plupart des métaux (exception faite des métaux précieux, comme l'or) existent à l'état naturel sous forme de minerais qui ne peuvent être convertis en métaux purs qu'avec un apport d'énergie. Autrement dit, la majorité des métaux purs sont essentiellement « des minerais plus de l'énergie contenue », d'où leur instabilité inhérente. Le besoin de libérer cette énergie contenue pour reprendre un état plus stable se trouve à être la force qui amorce le mécanisme de la corrosion.

La corrosion des métaux est pratiquement toujours de nature électrochimique. Elle survient quand au moins deux réactions électrochimiques se produisent sur une surface métallique, ce qui provoque le passage d'une partie du métal de l'état métallique à un état non métallique (p. ex. un oxyde métallique). Ces produits de corrosion peuvent être des ions dissous ou il peut s'agir de composés solides.

CORROSION ET PATINE

Quand un métal réagit avec le milieu (c.-à-d. qu'il se corrode), les composés résultant de cette réaction sont appelés « produits de corrosion ». Quand ces produits adhèrent à la surface du métal, on parle souvent de « patine » pour désigner l'apparence qui résulte. La patine peut se produire naturellement ou être forcée par des moyens artificiels. La patine naturelle se forme lentement, au fil des années d'exposition du métal aux éléments naturels : c'est le cas de la corrosion continue des statues de bronze qui se trouvent à l'extérieur ou des alliages de cuivre enfouis dans le sol. Les patines naturelles contiennent une foule de produits de corrosion différents ainsi que des poussières, de la suie, etc. En revanche, les patines artificielles sont créées délibérément en exposant le métal à des agents chimiques précis pour obtenir la couleur voulue. Les patines artificielles ne contiennent que quelques produits de corrosion.

Sources : Brown *et al.* (1977); Hughes et Rowe (1982); Scott (2002); Young (2000).

LA CORROSION ET SA TERMINOLOGIE

Les principaux termes employés quand on parle de corrosion sont sommairement passés en revue ci-dessous (on en trouve une liste plus complète dans le glossaire fourni en page 209). Pour obtenir des précisions sur ces termes, prière de consulter les sources citées à la fin de cette partie.

La **corrosion** est un procédé électrochimique qui consiste en un transfert d'électrons d'une espèce ou d'un métal à un ou une autre au cours de réactions simultanées dites **réactions d'oxydation** et **de réduction** (ou **d'oxydoréduction**) qui se produisent dans une solution, ou **électrolyte**. Les **réactions d'oxydation** sont des réactions chimiques caractérisées par le fait que les composants perdent des électrons; si le composant est un métal ou un ion métallique et qu'il est oxydé, l'état d'oxydation est augmenté. Les **réactions de réduction** sont des réactions chimiques caractérisées par le fait que les composants acquièrent des électrons; si le composant est un métal ou un ion métallique et qu'il est réduit, l'état d'oxydation est diminué. Pendant une réaction d'oxydoréduction, les réactions d'oxydation et de réduction surviennent simultanément et dans la même mesure.

Une **électrode** est un conducteur qui est en contact avec un **électrolyte** ou un milieu conducteur; c'est par l'électrode que le courant passe dans le circuit. Une **cellule électrochimique** est un montage de deux électrodes reliées par un circuit électrique et plongées dans un électrolyte. Les réactions de réduction se produisent à l'électrode appelée **cathode** tandis que les réactions d'oxydation se produisent à l'autre électrode, que l'on appelle **anode**.

Le **potentiel d'électrode** est le potentiel électrique d'une électrode plongée dans un électrolyte. Quand deux électrodes différentes sont plongées dans le même électrolyte, elles présentent une différence de potentiel due à la différence entre leur potentiel

d'électrode respectif. Cette différence de potentiel, qui s'exprime en volts, est appelée **force électromotrice**.

Une **électrode de référence** est une électrode dont le potentiel est stable et peut être reproduit. Les électrodes de référence servent à mesurer le potentiel d'autres électrodes. L'électrode standard à hydrogène (ÉSH) est une électrode de référence dont le potentiel d'électrode est fixé, par définition, à zéro. Elle permet d'élaborer une échelle des potentiels d'électrode, dite **série électrochimique**, qui rend compte des **potentiels d'équilibre standard** des électrodes plongées dans des conditions standard, les conditions d'équilibre étant maintenues pendant toute la durée de la mesure. Le **potentiel d'équilibre** d'une électrode plongée dans des conditions non standard peut être calculé en fonction du potentiel d'équilibre standard et de l'équation de Nernst.

Le **potentiel de corrosion** correspond au potentiel d'électrode d'une surface de métal en état de corrosion plongée dans un électrolyte. Comme le métal se corrode, la réaction n'est pas à l'équilibre.

Sources : ASM International (1987); ASTM (2001a); Beale *et al.* (1988).

CONDITIONS NÉCESSAIRES À LA CORROSION

La plupart des métaux se corrodent quand ils sont exposés à l'air et à l'eau, résultat d'un procédé électrochimique qui fait intervenir un transfert d'électrons lors de réactions simultanées d'oxydation et de réduction. Ce procédé de corrosion peut être défini comme une réaction qui se produit dans une cellule électrochimique formée d'une anode et d'une cathode qui sont en contact électrique (ce qui permet le passage des électrons) et plongées dans un électrolyte (permettant la liaison ionique). Cette réaction est représentée à la figure 2.1. L'anode (où se produit la demi-réaction anodique) et la cathode (où se produit la demi-réaction cathodique) peuvent consister en des parties non semblables d'un même métal ou en des parties distinctes de métaux différents. Les deux demi-réactions, soit la demi-réaction d'oxydation (réaction qui provoque la libération d'électrons) et la demi-réaction de réduction (réaction qui capte les électrons libérés par la première), se combinent pour donner la réaction chimique nette qui rend compte du procédé de corrosion.

Une cellule électrochimique fonctionne uniquement lorsque les électrons et les ions peuvent circuler entre l'anode et la cathode. Le mouvement des ions est

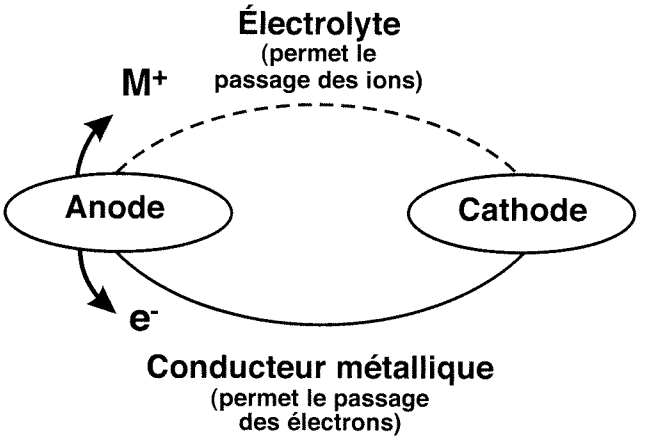

Figure 2.1. Schéma du procédé de corrosion, qui exige une anode, une cathode, une liaison ionique et une liaison électronique. M^+ = ions métalliques; e^- = électrons. D'après Payer (1992).

rendu possible par un électrolyte (p. ex. l'eau) tandis qu'un conducteur (p. ex. un métal) permet le déplacement des électrons. La meilleure façon de minimiser la corrosion des métaux consiste donc à les garder au sec. En supprimant l'eau, l'électrolyte se trouve éliminé de la cellule électrochimique et les réactions de corrosion ne peuvent se produire.

Pour qu'un métal se corrode (c.-à-d. pour que le courant passe dans une cellule électrochimique), quatre conditions doivent être présentes :
(1) une anode où se produit l'oxydation;
(2) une cathode où se produit la réduction qui compense l'oxydation;
(3) un conducteur électrique qui permet le déplacement des électrons de l'anode à la cathode;
(4) une liaison ionique qui permet le déplacement des ions entre l'anode et la cathode (c.-à-d. un électrolyte).

ANODE

« C'est à l'Anode qu'il y a de l'Action. » Cette phrase est utile parce que par définition, l'anode est l'électrode où surviennent les demi-réactions d'oxydation (et comme la corrosion des métaux est une demi-réaction d'oxydation, c'est à l'anode que survient la corrosion). Ces demi-réactions d'oxydation se produisent à la surface du métal (même si le métal est couvert de produits de corrosion).

On emploie parfois le terme « oxydation » quand la corrosion d'un métal provoque la formation d'un oxyde métallique. Lorsqu'un métal est oxydé, le degré d'oxydation passe de zéro (p. ex. métal fer, Fe^0) à une valeur positive (p. ex. ions de fer(II), Fe^{2+}); cette

réaction s'accompagne d'une libération d'électrons. Deux exemples de demi-réactions d'oxydation suivent.

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Pb(s) \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$$

Les ions métalliques positifs pénètrent dans la solution et soit diffusent dans l'électrolyte (s'ils sont solubles) ou précipitent (s'ils ne le sont pas). Les électrons négatifs circulent dans le métal.

CATHODE

L'électrode où surviennent les demi-réactions de réduction est appelée, par convention, la cathode. Ces réactions peuvent se produire à la surface du métal qui se corrode, à la surface des produits de corrosion qui sont conducteurs (p. ex. la magnétite) ou sur un autre métal qui est en liaison électrique avec l'anode. Les demi-réactions de réduction captent les électrons libérés à l'anode et font généralement intervenir des espèces dissoutes dans l'électrolyte (p. ex. ions métalliques, oxygène gazeux) ou l'électrolyte même (p. ex. ions hydrogène, H^+).

Plusieurs exemples de demi-réactions de réduction sont reproduits ci-dessous.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$$
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$
$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
$$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

La réduction des ions H^+ ou du gaz O_2 à la cathode provoque une augmentation localisée du pH, créant donc une zone plus alcaline.

CONDUCTEUR

Comme la corrosion est un procédé électrochimique, elle exige une liaison électrique pour permettre le transfert des électrons de l'anode, où ils sont libérés, à la cathode, où ils sont captés. Le conducteur peut être un métal, un produit de corrosion conducteur (p. ex. la magnétite) ou tout autre matériau conducteur (p. ex. le graphite). Par convention, la direction dans laquelle circule le courant est la même que la direction dans laquelle se déplace la charge positive, c.-à-d. à l'opposé du déplacement des électrons porteurs d'une charge négative.

ÉLECTROLYTE

Le procédé de corrosion exige aussi une liaison ionique (un électrolyte) entre l'anode et la cathode pour permettre le déplacement des ions. Dans la plupart des cas, cette liaison est fournie par l'eau (p. ex. condensation de l'air ambiant humide, pluie, eau de mer). Lorsque le taux d'humidité relative (HR) dépasse environ 65 %, il y a suffisamment d'eau adsorbée à la majorité des surfaces métalliques propres pour avoisiner le comportement de l'eau libre et permettre des réactions électrochimiques. Un sol humide ou un dépôt humide peut aussi maintenir l'eau contre la surface d'un métal.

La conductivité ionique d'un électrolyte dépend de maints facteurs, dont l'absorption de gaz atmosphériques (p. ex. dioxyde de soufre), la dissolution des matériaux déjà présents en surface (p. ex. produits de corrosion) et le dépôt de matériaux en suspension dans l'air (p. ex. poussière, sels, etc.). En règle générale, plus la conductivité de l'électrolyte est forte, plus la corrosion est rapide. L'eau distillée n'est pas un bon électrolyte; l'eau du robinet est meilleure et l'eau de mer est excellente. Autrement dit, les métaux se corrodent habituellement beaucoup plus vite dans l'eau de mer que dans l'eau douce et plus vite dans de l'eau contaminée par des polluants ou des sels que dans l'eau propre. Ces constats sont détaillés plus loin, à la rubrique « Vitesse de corrosion », p. 36.

CONVENTIONS ET CONFUSION

Les conventions de désignation positive ou négative de l'anode ou de la cathode varient, ce qui peut porter à confusion. Dans une pile qui se décharge, l'anode est la borne négative [indiquée par le signe de soustraction (⊖)] tandis que la cathode est la borne positive [indiquée par le signe d'addition (⊕)]. Cependant, quand il est question des procédés chimiques qui surviennent autour d'une électrode plongée dans un électrolyte, l'anode est dite positive [parce que la réaction d'oxydation qui se produit à sa surface libère des ions métalliques positifs (p. ex. Fe^{2+}) qui attirent des ions négativement chargés, appelés anions (p. ex. Cl^-, OH^-), pour maintenir l'équilibre de la charge] et la cathode est dite négative [parce que les réactions de réduction qui se produisent à sa surface libèrent des ions négatifs (p. ex. OH^-) qui attirent des ions à charge positive, appelés cations (p. ex. H^+, Fe^{2+}), pour maintenir l'équilibre de la charge].

Sources : Payer (1992); Phipps et Rice (1979).

CORROSION EN PRÉSENCE D'UN SEUL MÉTAL

La plupart des métaux se corrodent quand ils sont exposés à l'eau ou à l'oxygène parce que les quatre

conditions nécessaires à la corrosion (exposées aux pages précédentes) sont alors présentes. Quand une pièce de métal se corrode dans l'eau, il s'agit d'un procédé électrochimique. L'eau fait fonction d'électrolyte et permet le déplacement des ions. Le métal même fait office de conducteur pour les électrons. La présence d'hétérogénéités dans le métal permet la formation de zones anodique et cathodique en différents points à la surface d'un même métal. À mesure que le métal se corrode, la surface se couvre d'un réseau de piles de corrosion localisée (cellules électrochimiques localisées) qui changent constamment, de sorte qu'avec le temps, la corrosion peut finir par recouvrir relativement uniformément toute la surface.

Plusieurs conditions microscopiques contribuent à la formation de points anodiques et cathodiques localisés à la surface d'un métal. La surface d'une pièce de métal n'est jamais régulière et uniforme : elle présente toujours des irrégularités microscopiques qui sont parfois attribuables à des impuretés présentes dans le métal, particulièrement dans le cas des métaux plus anciens qui ne sont pas aussi raffinés. De telles irrégularités peuvent aussi se présenter dans les alliages à au moins deux phases quand une phase est plus anodique que les autres ou elles peuvent consister en des déformations ou contraintes survenues en certains points lors du travail du métal. Ainsi, les clous en fer rouillent plus vite à la tête et à la pointe que sur leur tige à cause des contraintes créées dans le métal au cours de la fabrication.

L'exemple d'une pièce de fer laissée à l'extérieur, sous la pluie, est souvent invoqué pour illustrer la corrosion d'un seul métal. En effet, il suffit que le fer soit recouvert d'eau contenant de l'oxygène dissous, présent à l'état gazeux dans l'air, pour amorcer la corrosion. Ce phénomène est illustré à la figure 2.2, et peut être exprimé par la réaction nette suivante :

$$Fe(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$$

Cette réaction électrochimique de corrosion du fer peut être divisée en une demi-réaction anodique (oxydation) et une demi-réaction cathodique (réduction).

La demi-réaction anodique qui rend compte de l'oxydation du fer s'exprime ainsi :

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Les zones anodiques sont les points où survient « l'action » — où le fer est oxydé et forme des ions fer qui, du moins dans un premier temps, se dissolvent dans l'électrolyte.

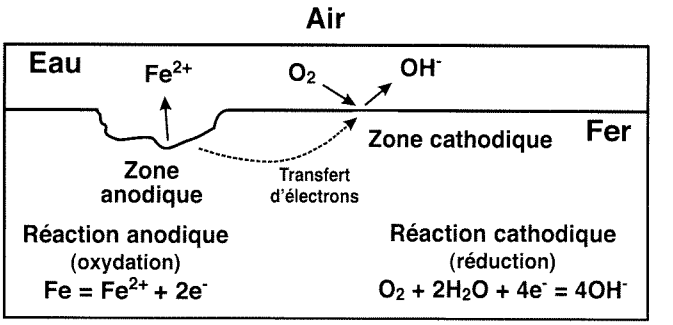

Figure 2.2. Illustration des procédés de corrosion sur une pièce de fer couverte d'une fine pellicule d'eau. La demi-réaction cathodique signalée s'applique généralement quand le pH est supérieur à 4. Cependant, quand la valeur du pH est de 4 ou moins, la demi-réaction cathodique a tendance à être la réduction des ions hydrogène ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). D'après Tullmin et Roberge (2000).

La demi-réaction cathodique qui rend compte de la réduction de l'oxygène à l'état gazeux dissous dans l'eau s'exprime ainsi :

$$^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

Les zones cathodiques sont les points où surviennent les demi-réactions de réduction qui compensent les demi-réactions d'oxydation qui surviennent aux zones anodiques.

Quand un métal se corrode, des ions sont formés et des électrons sont libérés aux zones anodiques. Pour que la corrosion continue, il faut que les électrons libérés par la demi-réaction d'oxydation du métal à l'anode soient simultanément captés par la demi-réaction de réduction qui survient à la cathode pour compenser la première. Les ions métalliques qui sont formés demeurent en solution (particulièrement si la solution adjacente à la zone de corrosion est acide) et diffusent dans l'électrolyte ou réagissent avec les ions voisins et précipitent. Par exemple, dans le cas de la corrosion du fer, les ions Fe^{2+} réagissent avec les ions hydroxyle (OH^-) et précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$. Dans le cas de métaux qui se corrodent dans une eau relativement neutre, la demi-réaction de réduction qui survient le plus souvent pour compenser la corrosion du métal est la réduction de l'oxygène gazeux dissous dans l'eau, comme le montre l'exemple précédent. Par contre, dans le cas de métaux qui se corrodent dans des solutions acides (pH <4), la demi-réaction cathodique de compensation tend à être la réduction des ions hydrogène ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$).

Source : Tullmin et Roberge (2000).

SÉRIES ÉLECTROCHIMIQUES

Les potentiels des diverses demi-réactions isolées ont été calculés dans les conditions standard et leur valeur est fournie dans des listes appelées « séries électrochimiques ». Le potentiel d'une demi-réaction est généralement dit potentiel d'électrode, même s'il peut aussi être appelé potentiel d'oxydoréduction, potentiel de demi-réaction ou potentiel de demi-pile. Par définition, le potentiel d'électrode est le potentiel électrique d'une électrode (p. ex. une pièce de métal) dans un électrolyte (p. ex. l'eau) mesuré par rapport à une électrode de référence; il est exprimé en volts (V). Les potentiels des électrodes de référence sont calculés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ÉSH), qui est aussi parfois appelée électrode normale à hydrogène (ÉNH). Par convention, l'électrode standard à hydrogène (que l'on construit en faisant barboter de l'hydrogène gazeux autour d'un fil de platine inerte) a un potentiel de 0 V à un pH = 0, une température = 25 °C et une pression d'hydrogène = 1 atmosphère (~1 bar).

Il est possible de mesurer les potentiels d'électrode de réactions précises (p. ex. oxydation du fer, réduction de l'oxygène) si les réactions en question peuvent être isolées (c.-à-d. qu'il n'y a pas d'autres réactions concurrentes en cours). Les potentiels d'électrode fournis dans une série électrochimique sont des potentiels d'équilibre (aussi appelés potentiels d'équilibre standard) parce qu'ils ont été calculés dans des conditions d'équilibre (c.-à-d. une réaction isolée sans circulation de courant) et dans des conditions précises (c.-à-d. standard). Dans les listes, les réactions sont généralement exprimées sous forme de demi-réactions de réduction (avec l'électron à gauche) et sont appelées potentiels de réduction à l'équilibre dans des conditions standard (E_h^0).

Le tableau 2.1 contient des exemples de potentiels de réduction à l'équilibre mesurés dans des conditions standard tirés des séries électrochimiques de Vanýsek (1998). Les conditions standard sont des métaux purs à l'équilibre dans une solution de leur propres ions, moyennant une unité de matière (environ 1 mol par litre, 1*M*), une température de 298,15 K (25 °C) et une pression de 101,325 kPa (1 atmosphère). Les potentiels de ces réactions uniques ont été calculés par rapport à une électrode standard à hydrogène (ÉSH), qui est la base de l'échelle.

Sources : Skoog *et al.* (1988); Vanýsek (1998).

TABLEAU 2.1. POTENTIELS DE RÉDUCTION À L'ÉQUILIBRE DANS DES CONDITIONS STANDARD

Demi-réactions de réduction à l'équilibre dans des conditions standard	Potentiels de réduction à l'équilibre dans des conditions standard E_h^0 par rapport à ÉSH (V)
$Au^+ + e^- \rightleftarrows Au(s)$	1,692
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$	1,228
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag(s)$	0,8
$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu(s)$	0,521
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4OH^-$	0,401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(s)$	0,342
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	0,153
$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$	0
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Fe(s)$	–0,037
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb(s)$	–0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn(s)$	–0,138
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni(s)$	–0,257
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe(s)$	–0,447
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn(s)$	–0,762
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al(s)$	–1,662

POTENTIEL D'ÉQUILIBRE

Quand le potentiel d'électrode d'une demi-réaction isolée à l'équilibre sans passage de courant est mesuré dans des conditions non standard (p. ex. à d'autres températures ou concentrations ioniques), on parle de potentiel d'équilibre (E_h). Sa valeur peut être calculée au moyen du potentiel de réduction à l'équilibre dans des conditions standard (E_h^0) de la réaction isolée et de l'équation de Nernst (d'après le chimiste allemand W. Nernst). L'équation de Nernst est donnée dans maints ouvrages de chimie (p. ex. Skoog *et al.*, 1988) et sert à calculer les changements du potentiel d'électrode à l'équilibre causés par des températures, pressions ou concentrations ioniques non standard. Le calcul tient compte de l'activité des espèces en cause. Dans le cas des espèces diluées, l'activité des ions dissous est égale à la concentration molaire (c.-à-d. mols par litre). Dans le cas des gaz, l'activité correspond à la pression partielle en atmosphères.

Il est aussi possible de calculer le potentiel de la cellule E_{cell} pour une réaction électrochimique ou de corrosion en se servant des potentiels d'équilibre des deux demi-réactions. Le symbole du potentiel calculé de la cellule permet de prévoir si la réaction se

produira ou non dans le sens positif (de gauche à droite) — ce qui survient uniquement si la valeur de E_{cell} est positive. On peut prendre l'exemple de la corrosion du cuivre pour illustrer ce principe.

La réaction de corrosion du cuivre est la suivante :

$$Cu(s) + {}^1/_2O_2(g) + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

Il est possible de séparer cette réaction en demi-réactions; l'équation de Nernst sert à calculer les potentiels d'équilibre des deux demi-réactions par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ÉSH).

La demi-réaction anodique est la suivante :

$$Cu(s) \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$$

et le potentiel d'équilibre de la demi-réaction anodique, $E_{h,anode}$, est calculé au moyen de l'équation de Nernst suivante :

$$E_{h,anode} = E_h^0 + (0{,}059/n) \log_{10}[Cu^{2+}]$$

où $E_h^0 = 0{,}342$ V, $n = 2$ (n est le nombre d'électrons dans la réaction) et $[Cu^{2+}]$ est l'activité des ions Cu^{2+}.

La demi-réaction cathodique est la suivante :

$${}^1/_2O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O$$

et le potentiel d'équilibre de la demi-réaction cathodique, $E_{h,cathode}$, est :

$$E_{h,cathode} = E_h^0 - (0{,}0592/n) \log_{10}\{1/([H^+]^2\, p_{O_2}{}^{1/2})\}$$

où $E_h^0 = 1{,}228$ V, $n = 2$, $[H^+]$ est l'activité des ions H^+ et p_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène gazeux.

Après avoir calculé le potentiel d'équilibre des demi-réactions, il est possible de calculer le potentiel de la cellule grâce à l'équation suivante :

$$E_{cell} = E_{h,cathode} - E_{h,anode}$$

D'après les équations qui précèdent, si le cuivre est placé dans une solution dont le pH = 4 et que la pression partielle de l'oxygène dissous (p_{O_2}) = 0,2 atmosphère, alors $E_{h,cathode} = 0{,}98$ V, $E_{h,anode} = 0{,}16$ V, et $E_{cell} = 0{,}82$ V (valeur positive). Par conséquent, la réaction de corrosion du cuivre se déroule dans la direction positive (c.-à-d. que le cuivre se corrode).

Sources : McNeil et Selwyn (2001); Skoog *et al.* (1988).

COMPORTEMENT À LA CORROSION

Quand un métal est mis en contact avec un électrolyte (c.-à-d. placé dans un milieu corrosif), il peut se corroder ou non, selon les conditions ambiantes. On distingue donc trois comportements : immunité à la corrosion, corrosion et passivation; ces zones sont représentées à la figure 2.3 et définies ci-dessous.

ZONE D'IMMUNITÉ

Quand un métal est dans sa zone d'immunité, il ne réagit pas dans l'électrolyte et il n'y a pas de corrosion. Dans sa zone d'immunité, le métal est dit stable. Les métaux comme l'or et le platine sont en zone d'immunité à la corrosion dans la plupart des milieux naturels — ce qui explique pourquoi ils peuvent exister à l'extérieur comme métaux purs à l'état naturel (ou natif).

ZONE DE CORROSION

Quand un métal est dans sa zone de corrosion, il réagit avec le milieu et les produits de corrosion qui résultent sont suffisamment solubles pour diffuser en s'éloignant de la surface du métal. Parce qu'ils s'éloignent de la surface, ils ne ralentissent pas de façon marquée la réaction de corrosion et la corrosion se poursuit donc avec la même intensité. En conservation, le terme « corrosion active » est souvent utilisé pour qualifier l'observation de corrosion nouvelle ou récente sur un objet qui se trouve dans un milieu qui est considéré comme relativement stable et bénin. Les signes de corrosion active, dans le cas des objets de musée, incluent la présence de produits de corrosion pulvérulents sur un objet et l'effritement de la corrosion superficielle existante.

ZONE DE PASSIVATION

Quand un métal est dans sa zone de passivation, il a déjà réagi avec le milieu et les produits de corrosion qui ont résulté ont formé une couche relativement insoluble à la surface du métal, ce qui a pour effet de

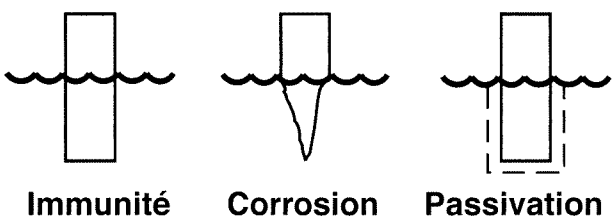

Figure 2.3. Un métal en contact avec un électrolyte présente l'un des trois comportements suivants : immunité, corrosion ou passivation. D'après Payer (1992).

ralentir considérablement la corrosion du métal. Les propriétés protectrices de la couche de corrosion dépendent de la formation d'une couche adhérente et insoluble de produits de corrosion.

Certaines couches, comme celles d'oxydes métalliques, sont protectrices (c.-à-d. qu'elles minimisent la corrosion) parce qu'elles font fortement obstacle au transfert des électrons et des ions. En général, elles se reforment facilement après avoir été endommagées et elles adhèrent bien à la surface du métal. Les couches de passivation les plus efficaces sont de piètres conductrices des électrons et des ions (p. ex. l'oxyde d'aluminium).

Certaines couches de corrosion ne sont pas protectrices : elles peuvent se désintégrer sous l'effet de contraintes chimiques ou mécaniques, elles peuvent présenter de piètres caractéristiques physiques (p. ex. mauvaise adhésion à la surface du métal) ou elles peuvent ne pas se reformer facilement en cas de dommages. Ces couches non protectrices laissent le métal dans la zone de corrosion. De plus, les couches qui présentent une forte conductivité ionique (p. ex. sulfures de cuivre, sulfure d'argent, de nombreux chlorures métalliques) peuvent entretenir l'oxydation soutenue du métal sous-jacent et donc ne pas protéger le métal.

Sources : Garrels et Christ (1990); Institut canadien de conservation (1997); McNeil et Selwyn (2001); Payer (1992); Payer *et al.* (1995); Pourbaix (1963).

DIAGRAMMES DE STABILITÉ (POURBAIX)

Les diagrammes de stabilité, aussi appelés diagrammes de Pourbaix ou de potentiel-pH, sont des diagrammes théoriques fondés sur des données de thermodynamique qui peuvent servir à prévoir les conditions de potentiel et de pH dans lesquelles un métal sera en zone de corrosion, en zone d'immunité ou en zone de passivation. Ces diagrammes ont été formulés à l'origine par M. Pourbaix qui les a établis pour divers métaux en contact avec de l'eau pure, puis les a publiés dans un atlas (Pourbaix, 1963).

Les diagrammes de stabilité sont calculés à partir des données de thermodynamique de certaines espèces chimiques sélectionnées et de l'équilibre possible entre elles. Chaque diagramme est calculé selon des conditions fixes données (p. ex. température, pression, concentration d'ions métalliques dissous) et un nombre choisi d'espèces chimiques. Si d'autres espèces chimiques sont choisies ou que d'autres conditions sont précisées, il faut alors calculer un nouveau diagramme. Les calculs et hypothèses qui sous-tendent la formulation de ces diagrammes sont abordés dans les ouvrages modernes sur la corrosion (p. ex. Garrels et Christ, 1990). Il existe aussi un logiciel (*HSC Chemistry* pour Windows) mis au point par Outokumpu Research Oy en Finlande qui permet de formuler les diagrammes de stabilité. Pour plus d'information sur ce logiciel, voir le site Web d'Outokumpu Research Oy (www.outokumpu.com/hsc/index.htm).

La figure 2.4 est un exemple d'un diagramme de stabilité du cuivre selon lequel les formes de cuivre les plus stables s'avèrent être le métal, un ion soluble ou un composé insoluble. Ce diagramme pourrait aussi être dessiné (voir la figure 2.5, p. 28) pour

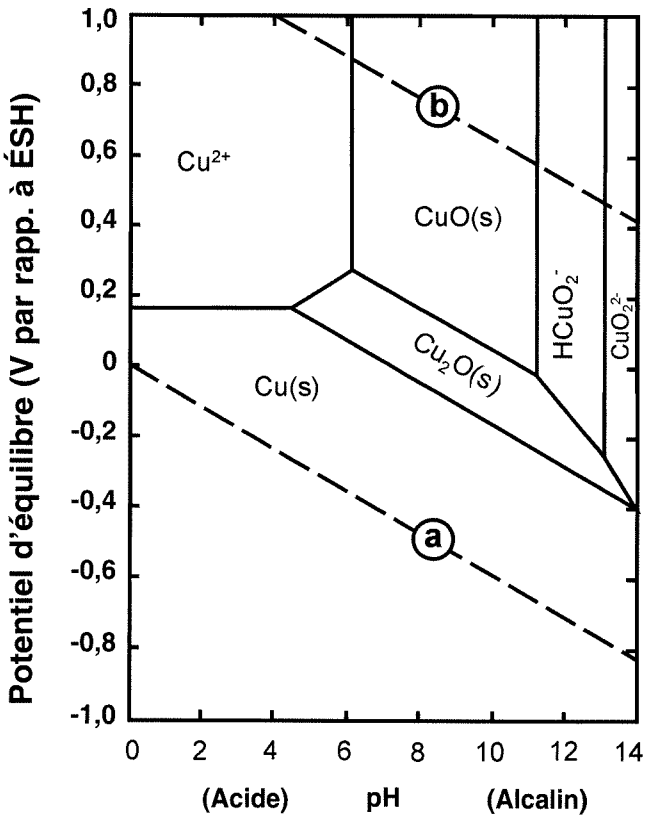

Figure 2.4. Un diagramme potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix) d'un système formé de cuivre et d'eau à une température de 25 °C; la pression est de 1 atmosphère et la concentration de Cu^+ est de 10^{-6} M. Les zones sont marquées avec les espèces qui présentent la plus grande stabilité thermodynamique dans la région correspondante. L'eau est stable dans la zone délimitée par les lignes pointillées (a) et (b); elle peut être oxydée et passer à l'état d'oxygène gazeux à la hauteur de la ligne (b) ou au-dessus et elle peut être réduite et passer à l'état d'hydrogène gazeux à la hauteur de la ligne (a) ou en dessous. D'après McNeil et Selwyn (2001).

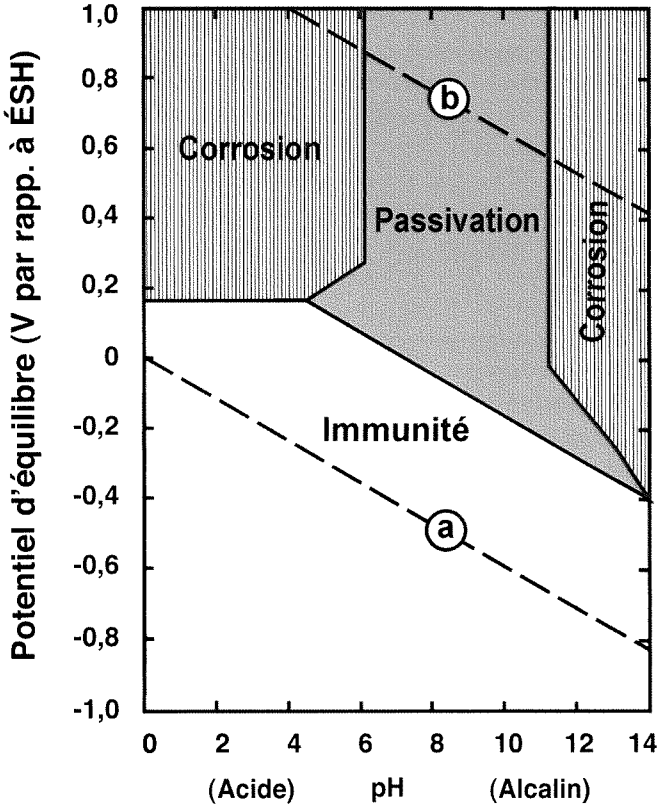

Figure 2.5. Le même diagramme potentiel-pH qu'à la figure 2.4, mais cette fois les domaines correspondent aux zones d'immunité, de corrosion ou de passivation. D'après McNeil et Selwyn (2001).

indiquer les zones d'immunité du cuivre (le métal est stable), de passivation (les composés insolubles sont stables) et de corrosion (les ions sont stables) plutôt que les espèces de cuivre exactes.

Ces diagrammes de stabilité sont des graphiques du potentiel d'équilibre (E_h) sur l'échelle de l'électrode standard à hydrogène (ÉSH) tracés par rapport à l'activité logarithmique des ions hydrogène (pH). L'axe vertical (potentiel d'équilibre) a été expliqué plus haut. L'axe horizontal (pH) peut être caractérisé ainsi :

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

où $[H^+]$ est l'activité des ions hydrogène.
Le pOH de la solution peut être défini ainsi :

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

où $[OH^-]$ est l'activité des ions hydroxyle.
Le lien entre le pH et le pOH s'exprime ainsi :

$$pH + pOH = 14$$

Les solutions acides ont un pH <7 et les solutions alcalines, un pH >7. Le pH des milieux naturels peut varier beaucoup. L'eau pure a un pH de 7 (c.-à-d. $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mols litre^{-1}). L'eau de pluie et les sols marécageux et imprégnés d'eau sont typiquement acides (pH de 3–6); les milieux marins et sols salins sont alcalins (l'eau de mer a un pH de ~8; les sols salins, un pH de 10–12).

Les lignes du diagramme sont calculées avec l'équation de Nernst pour établir les potentiels d'électrode à l'équilibre des réactions faisant intervenir des électrons. Les calculs dépendent aussi de la solubilité et des données de thermodynamique associées au métal, à ses ions et à ses composés. Les lignes continues du diagramme représentent des réactions d'équilibre entre des espèces adjacentes. Les lignes horizontales sont des réactions électrochimiques faisant intervenir des électrons (mais non des ions H^+ ou OH^-) et qui, par conséquent, ont un E_h unique, indépendant du pH. La ligne horizontale unique de la figure 2.4, p. 27, représente le potentiel d'équilibre de la demi-réaction $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ (calculée dans un exemple précédent) :

$$E_h = E_h^0 + (0{,}059/n) \log_{10}[Cu^{2+}]$$

Les lignes verticales correspondent à des réactions d'équilibre acido-basiques pures; elles ne font pas intervenir d'électrons et surviennent à un pH précis, indépendamment du potentiel. Les lignes inclinées sont des réactions d'équilibre qui font intervenir à la fois des électrons et des ions H^+.

Lorsque les points sont sur les lignes continues, cela indique la coexistence de deux espèces ou formes (p. ex. le métal cuivre et les ions Cu^{2+} sur la ligne horizontale de la figure 2.4, p. 27). Dans le cas des points qui ne se trouvent pas sur la ligne, seule une forme est stable. Par conséquent, les parties du diagramme de stabilité qui sont délimitées par des lignes continues sont associées aux espèces les plus stables, telles qu'elles ont été caractérisées au moyen des données de thermodynamique selon les conditions précisées. À la figure 2.4, p. 27, par exemple, les conditions de pH et de E_h délimitées par les lignes continues dans la partie supérieure gauche de la figure sont celles dans lesquelles les ions Cu^{2+} sont stables. Dans cette zone, le métal cuivre est instable et se corrode pour libérer des ions Cu^{2+}.

Dans les diagrammes de stabilité, la pratique courante veut que l'on inclut deux lignes pointillées (ici marquées « a » et « b ») pour mettre en évidence la zone de stabilité de l'eau. Au-dessus de la ligne pointillée

du haut, l'eau est instable et susceptible d'oxydation en oxygène gazeux ($2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$). Sous la ligne pointillée du bas, l'eau est également instable et susceptible de réduction en hydrogène gazeux ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$).

La ligne pointillée du haut (marquée « b » dans les figures 2.4 et 2.5, p. 27 et 28) montre le potentiel d'équilibre de la demi-réaction pour la réaction $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$:

$$E_h = 1{,}228 - 0{,}059\ \text{pH} + 0{,}015 \log_{10} p_{O_2}$$

où p_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène (exprimée en atmosphères). Dans les deux figures, la position de la ligne pointillée marquée « b » a été calculée en fonction de la pression partielle de l'oxygène à 1 atmosphère. À mesure que la pression partielle de l'oxygène chute en-deçà de 1 atmosphère, le potentiel d'équilibre décroît et la ligne pointillée « b » se trouve donc située plus bas.

La ligne pointillée du bas (marquée « a » dans les figures 2.4 et 2.5, p. 27 et 28) montre le potentiel d'équilibre de la demi-réaction pour la réaction $2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_2(g) + 2OH^-$:

$$E_h = 0{,}000 - 0{,}059\ \text{pH} - 0{,}030 \log p_{H_2}$$

où p_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène (exprimée en atmosphères). Dans les deux figures, la position de la ligne pointillée « a » a été calculée en fonction de la pression partielle de l'hydrogène à 1 atmosphère.

Les milieux naturels dans lesquels les métaux se corrodent varient d'oxydants à réducteurs. Dans les sols poreux, les conditions sont propices à l'oxydation (le milieu peut capter des électrons) en raison de la pénétration de l'eau qui transporte de l'oxygène dissous. Inversement, dans les tourbières mal drainées, les conditions sont propices à la réduction (le milieu peut libérer des électrons) si l'approvisionnement en matière organique est supérieur à l'apport en oxygène.

Sources : Garrels et Christ (1990); Marek *et al.* (1987); McNeil et Selwyn (2001); Payer *et al.* (1995); Pourbaix (1974); Raiswell (2001).

POTENTIEL DE CORROSION

Le potentiel de corrosion (E_c) est le potentiel d'électrode d'une surface de métal en état de corrosion dans un électrolyte. Comme on l'a signalé plus haut, il peut survenir à la fois des demi-réactions anodique et cathodique (en différents points) à la surface d'un même métal en état de corrosion. Il n'y a alors pas de passage de courant net entrant ou sortant du métal parce que le taux de demi-réaction anodique est compensé par le taux de demi-réaction cathodique.

La force thermodynamique de la corrosion correspond à la différence entre les potentiels d'équilibre de la réaction anodique $E_{h,anode}$ (p. ex. oxydation du métal) et de la réaction cathodique $E_{h,cathode}$ (p. ex. réduction de l'oxygène). Comme les demi-réactions anodique et cathodique ne sont pas isolées, mais qu'elles se produisent à la surface d'un même métal, le potentiel de corrosion résultant du métal en état de corrosion n'est pas un potentiel d'équilibre, mais il se situe plutôt entre les potentiels d'équilibre des demi-réactions anodique et cathodique qui interviennent dans le procédé de corrosion :

$$E_{h,anode} < E_c < E_{h,cathode}$$

Prenons, par exemple, le potentiel de corrosion d'une pièce de cuivre plongée dans une solution dont le pH est de 4. À ce niveau de pH, on estime que le potentiel de corrosion du cuivre se situe entre $E_{h,anode}$ et $E_{h,cathode}$, valeurs qui ont été calculées plus haut (voir p. 26) et qui se chiffrent respectivement à 0,16 V et 0,98 V. Par conséquent :

$$0{,}16\ \text{V} < E_c < 0{,}98\ \text{V}$$

Le potentiel de corrosion correspond au potentiel auquel les vitesses des demi-réactions anodique et cathodique à la surface du métal sont égales. Le potentiel de corrosion, à lui seul, ne rend pas compte de la vitesse de corrosion du métal.

Pour comparer les résultats de la mesure du potentiel de corrosion avec les résultats prévus d'après un diagramme de stabilité, il faut connaître le pH de la solution à la surface du métal. (Si le métal est plongé dans l'eau de mer et couvert de produits de corrosion et de concrétions, la mesure du pH doit être prise aussi près que possible de la surface du métal.)

Après avoir mesuré le potentiel de corrosion et le pH d'un métal submergé, les valeurs correspondantes peuvent être repérées sur un diagramme de stabilité qui correspond au métal et à la solution à l'étude (ou en est proche). L'emplacement du potentiel de corrosion et du pH sur le diagramme de stabilité peut servir à prévoir l'état de la surface du métal.

Par exemple, si les valeurs tombent dans une zone où les ions sont l'espèce chimique la plus stable, il est alors vraisemblable que le métal est en corrosion libre. Cependant, si elles se trouvent dans une zone où le composé solide est stable, alors il est probable que le solide a formé une couche protectrice à la surface, ralentissant ainsi la corrosion.

Sources : ASTM (2001b); MacLeod (1981); McNeil et Selwyn (2001); Selwyn (2001); Skoog *et al.* (1988).

MESURE DES POTENTIELS DE CORROSION

Le potentiel de corrosion d'un métal submergé peut être mesuré par rapport à une électrode de référence (comme toute mesure de potentiel d'électrode). Pour mesurer un potentiel de corrosion, on branche une électrode de platine (ou une autre électrode inerte) et une électrode de référence à un voltmètre. Lors de la mesure d'un potentiel de corrosion, la pratique veut que l'électrode de référence soit branchée à la borne négative (noire) du voltmètre et l'électrode de platine, à la borne positive (rouge). L'électrode de platine est plongée dans une solution jusqu'à ce qu'elle touche le métal et établisse un contact électrique. Un exemple d'une électrode de platine est fourni à la figure 2.6; Selwyn (2001) donne des précisions sur la fabrication d'une telle électrode de platine. Si la surface du métal est couverte de produits de corrosion (ou de concrétions si le métal est plongé dans l'eau de mer), il faut mettre à nu une petite section du métal pour permettre un bon contact électrique entre l'électrode de platine et le métal submergé. L'électrode de référence est aussi plongée dans la solution et maintenue assez près du point où l'électrode de platine est en contact avec le métal. Cette opération est présentée sous forme de schéma à la figure 2.7.

Si le potentiel de corrosion est mesuré avec une électrode de référence autre que l'ÉSH, il doit être corrigé pour qu'il soit relatif à l'échelle de l'ÉSH (échelle employée dans les diagrammes de stabilité). L'électrode au calomel saturée (ÉCS) est une électrode de référence communément utilisée; elle contient du mercure (Hg), du chlorure de mercure(I) (calomel, Hg_2Cl_2) et une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Elle a un potentiel connu de 0,241 V par rapport à l'ÉSH à 25 °C; par conséquent, pour convertir un potentiel mesuré par rapport à l'ÉCS en un potentiel mesuré par rapport à l'ÉSH, il suffit simplement d'ajouter 0,241 V. L'électrode au mercure/sulfate mercureux saturée (ÉSM), qui contient du mercure (Hg), du sulfate de mercure(I) (Hg_2SO_4) et une solution de sulfate de potassium saturée (K_2SO_4) est aussi communément utilisée. On sait qu'elle a un potentiel de 0,658 V par rapport à l'ÉSH à 25 °C; par conséquent, pour convertir un potentiel mesuré par rapport à l'ÉSM en un potentiel mesuré par rapport à l'ÉSH, il suffit simplement d'ajouter 0,658 V. Les facteurs de conversion d'autres électrodes de référence sont fournis dans ASTM (2001b).

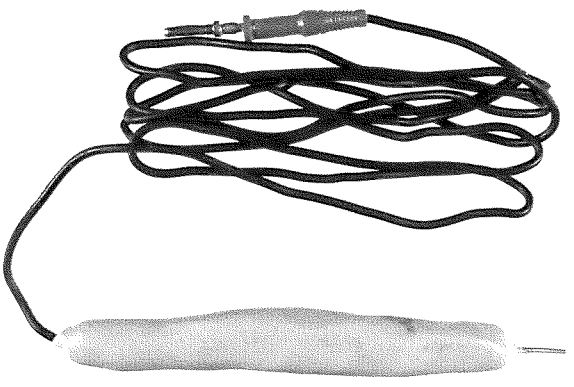

Figure 2.6. Cette électrode inerte de fabrication artisanale est formée d'un petit bout de fil de platine soudé à un fil de cuivre et recouvert d'un solide manche en résine époxyde.

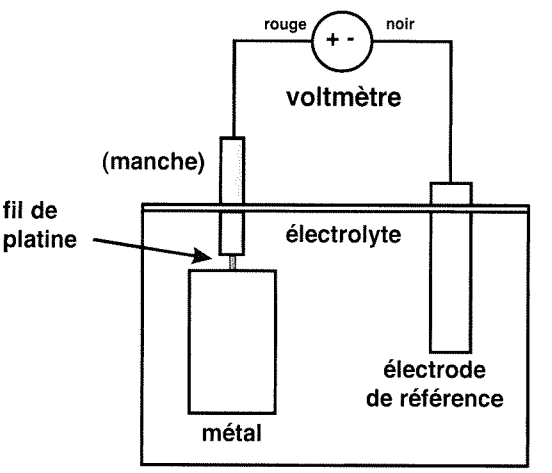

Figure 2.7. Ce schéma illustre la mesure du potentiel de corrosion d'un métal au moyen d'une électrode inerte de platine, d'un voltmètre et d'une électrode de référence.

CORROSION GALVANIQUE

Comme on l'a signalé plus haut, la corrosion peut être caractérisée comme étant une cellule électrochimique formée d'une anode et d'une cathode reliées par un courant électrique dans un électrolyte. Quand les zones anodique et cathodique surviennent en des points différents d'une même surface métallique, on dit que le métal se corrode normalement. En revanche, quand les zones anodique et cathodique surviennent sur des métaux différents, on parle de corrosion galvanique.

Quand deux métaux différents sont en contact électrique dans un même électrolyte, le métal plus actif devient l'anode et le moins actif, la cathode. La corrosion galvanique qui résulte accélère la corrosion du métal plus actif, par rapport à sa vitesse de corrosion normale, tandis que la corrosion du métal moins actif est ralentie par rapport à sa vitesse normale. Il est possible de prévenir la corrosion galvanique en isolant les différents métaux avec un matériau isolant quelconque (p. ex. Teflon) pour bloquer le contact électrique.

SÉRIE GALVANIQUE

Une série galvanique est une méthode de classification des métaux et d'autres matériaux qui présentent une forte conductivité électronique selon leurs potentiels d'électrode dans un milieu humide précis (électrolyte). La position d'un métal dans la série est indicatrice de sa réactivité : plus un métal est noble, moins il est susceptible de corrosion. Si deux matériaux d'une série sont reliés et plongés dans l'eau de mer, celui dont le potentiel est le plus bas est le plus actif (anodique) et se corrode plus vite (c.-à-d. qu'il est atteint par la corrosion galvanique) que s'il n'était pas lié à un autre matériau et exposé à l'eau de mer (c.-à-d. il serait alors l'objet de la corrosion normale). Le matériau qui est classé plus haut dans la série est plus noble (cathodique) et se corrode moins vite (c.-à-d. qu'il fait l'objet d'une protection galvanique) que s'il n'était pas lié à un autre matériau et exposé à l'eau de mer.

Dans certains cas, un métal plus actif est intentionnellement relié à un métal moins actif pour profiter de la réaction de corrosion galvanique. Le métal plus actif fait fonction d'anode et se corrode de préférence, ce qui a pour effet de ralentir la corrosion du métal moins actif. Le cas échéant, le métal actif est dit anode sacrificielle et on parle de protection cathodique, de protection galvanique ou de revêtement sacrificiel. Le magnésium est souvent utilisé de cette façon pour protéger certains éléments métalliques des navires qui croisent en eaux salées.

Le tableau 2.2 donne les potentiels d'électrode moyens de divers matériaux dans l'eau de mer mouvante. Ces chiffres correspondent aux valeurs

TABLEAU 2.2. SÉRIE GALVANIQUE DE CERTAINS MÉTAUX EN EAU DE MER

Matériau	Potentiel d'électrode moyen dans l'eau de mer		Activité relative
	p. rap. à ÉCS† (V)	p. rap. à ÉSH‡ (V)	
graphite	0,25	0,49	noble
platine	0,21	0,45	(cathodique)
titane	0,00	0,24	
acier inoxydable 304*, passif	–0,08	0,16	
argent	–0,13	0,11	
nickel	–0,15	0,09	
plomb	–0,22	0,02	
cupro-nickels	–0,25	–0,01	
bronzes à l'étain	–0,29	–0,05	
brasure plomb-étain, 50:50	–0,32	–0,08	
étain	–0,33	–0,09	
cuivre	–0,34	–0,1	
laiton naval, laiton jaune et laiton rouge	–0,35	–0,11	
acier inoxydable 304*, actif	–0,52	–0,28	
acier doux, fonte	–0,66	–0,42	
cadmium	–0,72	–0,48	
alliages d'aluminium	–0,88	–0,64	
zinc	–1,00	–0,76	actif
magnésium	–1,62	–1,38	(anodique)

* UNS S30400.
† Électrode au calomel saturée.
‡ Électrode standard à hydrogène.

moyennes tirées de LaQue (1975) qui énumère les potentiels d'électrode de métaux plongés dans l'eau de mer par rapport à une électrode au calomel saturée (ÉCS). Pour des raisons pratiques, les potentiels sont aussi fournis par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ÉSH).

Cette série galvanique classe les métaux de sorte que les plus nobles (p. ex. le platine) se trouvent au haut de l'ordre et que les plus actifs (p. ex. le zinc, l'aluminium) se trouvent au bas. Quoique l'or et le chrome soient exclus de cette série, s'ils ne l'étaient, ils seraient classés parmi les éléments plus nobles. Il faut aussi noter que l'acier inoxydable 304 paraît deux fois, une fois à l'état actif et une fois à l'état passif. En général, les aciers inoxydables sont protégés par une couche d'oxyde (que l'on trouve communément dans l'eau de mer mouvante bien aérée) et ont donc un potentiel « passif ». Cependant, les aciers inoxydables peuvent commencer à se corroder activement s'ils perdent leur couche protectrice, ce qui peut se produire en des points protégés ou si le métal est plongé dans de l'eau de mer qui se déplace peu ou qui est mal aérée; quand cela se produit, les aciers inoxydables en état de corrosion ont un potentiel « actif ».

La série galvanique du tableau 2.2 (p. 31) concerne les métaux en eau de mer. Quoique le potentiel d'électrode d'un métal quelconque soit fortement influencé par la composition de l'électrolyte, la série galvanique des métaux a pratiquement le même ordre dans bien des électrolytes, comparativement à l'eau de mer (la position relative de quelques métaux peut changer).

La vitesse de corrosion galvanique du métal plus actif est influencée par l'éloignement des deux métaux dans la série galvanique (plus ils sont éloignés l'un de l'autre, plus les vitesses de corrosion sont élevées) et par le rapport de superficie de l'anode et de la cathode (plus la surface de la cathode est grande par rapport à l'anode, plus l'anode se corrode rapidement). Le degré d'attaque est supérieur au point de contact et l'effet de la corrosion est accrû si elle est concentrée sur une partie restreinte de la surface tandis qu'elle décroît si elle est répandue sur une surface plus grande. Par exemple, quand des rivets en cuivre (cathodes) sont utilisés pour fixer de grandes plaques de fer (anodes), l'effet du couple galvanique est faible; par contre, quand de petits rivets en fer (anodes) servent à fixer de grandes plaques de cuivre (cathodes), les rivets se corrodent rapidement. Cet effet lié à l'importance de la surface est illustré à la figure 2.8.

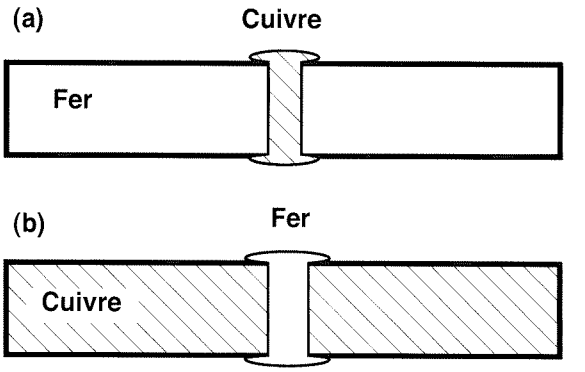

Figure 2.8. Représentation schématique de la corrosion galvanique du cuivre (composant noble, cathodique) et du fer (composant actif, anodique) qui rend compte de l'incidence de la surface relative. (a) L'effet du couple galvanique est modéré quand la zone cathodique est petite (c.-à-d. rivets de cuivre) et que la zone anodique est grande (c.-à-d. plaque de fer). (b) L'effet du couple galvanique provoque la détérioration rapide du composant anodique quand la zone cathodique est grande (c.-à-d. plaques de cuivre) et que la zone anodique est restreinte (c.-à-d. rivets de fer).

MÉTAUX PLAQUÉS

Quand un métal est plaqué sur un autre, il y a risque de corrosion galvanique (et, manifestement, les métaux présents ne peuvent être isolés électriquement l'un de l'autre pour éliminer ce risque). Tant que la couche de placage extérieure est continue et reste intacte, il n'y a pas de corrosion galvanique. La couche de placage constitue une barrière physique qui protège le métal sous-jacent (elle bloque tout contact entre le métal et l'eau ou l'air) et elle se corrode à sa vitesse de corrosion normale. Par contre, si la couche extérieure présente des bris, des porosités ou des défauts (d'origine naturelle ou dus à la corrosion normale), des piles de corrosion galvanique peuvent se former. Lorsque cela se produit, le degré de corrosion du métal sous-jacent dépend de la mesure dans laquelle il est plus actif ou moins actif que la couche de placage.

Protection galvanique et physique : Un placage peut fournir une protection à la fois physique et galvanique du métal sous-jacent s'il est fait d'un métal plus actif que le métal sous-jacent. L'exemple le mieux connu de ce phénomène est celui de l'acier plaqué de zinc (c.-à-d. l'acier galvanisé); le fer plaqué d'aluminium ou de cadmium en sont d'autres exemples. L'effet de ces types de placages sur le fer est bivalent. D'abord, tant que le placage est présent et continu, il constitue une barrière physique qui protège le fer sous-jacent du milieu et d'électrolytes

éventuellement présents. (Le zinc est une barrière physique particulièrement efficace parce que ses produits de corrosion contribuent à ralentir la corrosion.) Deuxièmement, si le placage s'endommage et que le fer sous-jacent est exposé au milieu, le placage (qui est plus actif que le fer) se corrode en premier. Autrement dit, le placage fait office d'anode (ou de revêtement sacrificiel) dans la pile de corrosion galvanique et sa corrosion accélérée contribue à protéger le fer sous-jacent de la rouille.

Protection physique : Un placage qui est plus noble que le métal sous-jacent peut quand même procurer une protection physique à condition d'être continu et adhérent, mais il ne procure pas de protection galvanique. Le fer plaqué d'argent, de cuivre, de plomb, de chrome ou de nickel s'inscrit dans cette catégorie. Si le placage est endommagé, fendu ou devient poreux, le fer sous-jacent fait office d'anode dans la corrosion galvanique qui résulte et fait l'objet d'une corrosion accélérée, qui se présente habituellement sous forme de taches de rouille. La rouille qui se forme sur le fer sous-jacent a aussi tendance à repousser le placage. Ce phénomène est représenté à la figure 2.9 dans le cas du fer chromé. Quand des parties de chrome disparaissent ou deviennent suffisamment poreuses pour permettre à l'électrolyte de parvenir au fer sous-jacent, c'est le fer qui devient l'anode et qui s'oxyde (se corrode). Les demi-réactions de réduction (habituellement la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte) surviennent dans l'électrolyte à la surface de chrome conductrice.

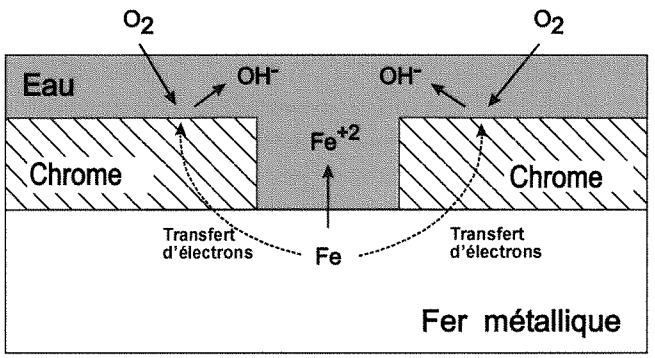

Figure 2.9. Représentation schématique du procédé de corrosion galvanique qui peut se produire quand le fer est chromé (c.-à-d. plaqué avec du chrome). Si la couche de chrome présente des porosités ou des défauts de sorte que les deux métaux se trouvent en contact avec un électrolyte quelconque (l'eau, dans ce cas), le chrome (le plus noble des deux métaux) fait fonction de cathode et le fer (le plus actif des deux métaux) fait office d'anode et fait l'objet d'une corrosion accélérée.

La corrosion galvanique des métaux plaqués est compliquée par le fait que l'activité relative des deux métaux présents peut parfois changer, selon le milieu. Ainsi, l'étain peut être plus ou moins actif que le fer selon le milieu ambiant. Pour en savoir plus, voir le chapitre 12, « L'étain ».

IONS MÉTALLIQUES EN SOLUTION

La corrosion galvanique peut aussi survenir quand un métal solide est placé dans une solution qui contient des ions d'un autre métal. Si ces ions proviennent d'un métal plus noble (donc moins actif) que le métal solide, il se peut alors qu'ils soient réduits à mesure que le solide se corrode. Quand cela se produit, une fine couche du métal moins actif présent en solution se plaque sur la surface du métal qui se corrode, ce qui a pour effet de créer un contact galvanique réel, de sorte que la corrosion galvanique du métal plus actif est maintenant possible. Par exemple, si les ions cuivre d'une statue de bronze en état de corrosion sont dissous par la pluie et s'écoulent sur un bandeau en pierre portant une inscription en lettres de plomb, le cuivre peut se plaquer à la surface du plomb et en causer la corrosion accélérée.

Sources : ASTM (2001c); Baboian (1990); Fontana (1986); LaQue (1975); Revie (2000).

AUTRES FORMES DE CORROSION

La corrosion galvanique est une forme particulière de corrosion qui doit être évitée dans toute la mesure du possible, sauf quand elle est intentionnellement provoquée pour créer un revêtement sacrificiel. D'autres formes de corrosion sont abordées ci-dessous.

CORROSION GÉNÉRALISÉE (UNIFORME)

La corrosion généralisée est caractérisée par un amincissement généralisé du métal, sans attaque ponctuelle spécifique comme les piqûres. La couche de ternissure uniforme qui se forme sur l'argent et la couche de rouille qui se forme sur les aciers ordinaires à l'extérieur en sont des exemples. Les aciers patinables, comme l'acier Cor-Ten, se corrodent de façon plus uniforme que les aciers ordinaires qui se trouvent dans des conditions climatiques tantôt humides, tantôt sèches (les aciers patinables sont des aciers à faible teneur en carbone alliés à de petites quantités d'autres éléments comme le cuivre; le chapitre 8, « Le fer », contient des précisions sur ces aciers).

Sources : Fontana (1986); Revie (2000).

CORROSION PAR PIQÛRES (PIQÛRATION)

La corrosion par piqûres est une forme destructrice de corrosion ponctuelle qui est habituellement amorcée par des ions chlorure et qui peut perforer un métal. Elle commence par une dissolution locale du métal en des points où il y a discontinuité de la couche superficielle de passivation, soit à cause d'un défaut mécanique (comme une inclusion), soit à cause d'une dégradation chimique localisée. Cette dissolution locale provoque la formation de cavités ou de piqûres à la surface du métal. À mesure que le métal dans la piqûre se corrode, il y a perte d'oxygène en ce point (parce que l'oxygène présent dans la masse de l'électrolyte ne peut diffuser assez rapidement dans la piqûre pour rétablir la concentration, surtout si une barrière est présente). La perte de concentration en oxygène crée une pile d'aération différentielle : la zone à l'intérieur de la piqûre est anodique et c'est là que surviennent les demi-réactions d'oxydation; la zone à l'extérieur de la piqûre est cathodique et c'est là que surviennent les demi-réactions de réduction de l'oxygène qui complètent la pile de corrosion.

Une fois qu'une piqûre s'est formée, la dissolution du métal provoque un gain d'agressivité marqué du milieu chimique local (c.-à-d. que l'acidité et la concentration d'ions métalliques dissous augmentent toutes deux) par rapport à la masse du milieu environnant. À mesure que le métal se dissout, il libère des ions métalliques à charge positive (p. ex. des ions fer, Fe^{2+}) dont la charge doit être neutralisée par la migration d'ions négatifs (p. ex. des ions chlorure, Cl^-) de l'électrolyte environnant à la piqûre. Ces ions métalliques font l'objet d'une hydrolyse dans l'eau et causent une baisse du pH local. Par exemple, l'hydrolyse des ions fer dans l'eau se fait ainsi :

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+$$

Les ions chlorure (provenant de la migration) et les ions hydrogène (provenant de l'hydrolyse) accélèrent la dissolution du métal, ce qui a pour effet d'accélérer la migration. Il en résulte un procédé qui accélère rapidement (on parle parfois de procédé autocatalytique).

Les métaux protégés par une couche passive sont particulièrement susceptibles de corrosion par piqûres parce que la couche protectrice risque d'être endommagée ou éliminée sur une très petite surface, ce qui se prête à la concentration de la corrosion et à la formation d'une piqûre. La piqûration peut être particulièrement grave si la couche protectrice est conductrice et qu'elle peut faire fonction de cathode par rapport à la petite surface de métal à nu (l'anode).

Sources : Böhni (2000); Fontana (1986); Revie (2000).

CORROSION CAVERNEUSE (CORROSION SOUS DÉPÔT)

Les fissures sont souvent considérées comme de grosses piqûres, ce qui permet donc de déduire que la corrosion caverneuse est simplement une forme plus grave de corrosion par piqûres. Les fissures se forment sous les joints, le bio-encrassement, les dépôts externes et aux joints métal-métal et ne donnent qu'un accès limité à l'oxygène. La faible concentration d'oxygène dans la fissure reproduit les conditions exposées ci-dessus dans le cas de la corrosion par piqûres, c.-à-d. une pile d'aération différentielle (ou pile à concentration d'oxygène) où la zone à l'intérieur de la fissure est anodique (où surviennent les demi-réactions d'oxydation) et où la zone à l'extérieur de la fissure est cathodique (où surviennent les demi-réactions de réduction). L'intérieur de la fissure se corrode donc de la même façon que la piqûre.

Les feuilles de métal empilées qui sont tachées après avoir été exposées à l'eau sont un exemple commun de corrosion caverneuse. L'eau est emprisonnée par action capillaire entre les surfaces de métal qui se touchent. Près du bord des feuilles de métal (c.-à-d. où il y a contact avec l'air), l'eau reste riche en oxygène, mais vers le centre des feuilles, la concentration en oxygène est moindre. Cette différence de concentration en oxygène se trouve à créer les conditions favorables à la mise en place d'une pile de corrosion (présentée sous forme de schéma à la figure 2.10). Les zones riches en oxygène sur le pourtour de la pellicule d'eau deviennent

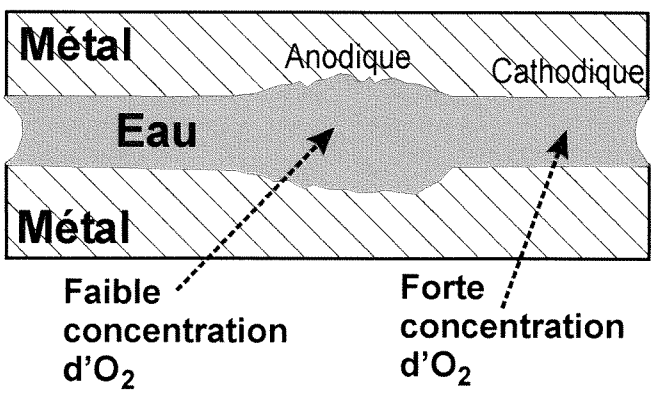

Figure 2.10. Différences de la concentration en oxygène pour la formation d'une pile de corrosion. Ce type de corrosion tache les feuilles de métal empilées dans un milieu humide.

cathodiques (l'oxygène gazeux dissous est réduit) tandis que les zones faibles en oxygène plus proches du centre deviennent anodiques (le métal se corrode). Ce type de corrosion se manifeste sous forme de taches à la surface du métal.

Sources : Böhni (2000); Fontana (1986); Revie (2000).

CORROSION FILIFORME

La corrosion filiforme est une variante précise de la corrosion caverneuse qui se produit dans le cas de certains métaux (p. ex. l'aluminium, le fer, le magnésium et parfois l'argent) quand ils sont couverts d'un revêtement organique. La corrosion s'amorce là où le revêtement est brisé ou défectueux et progresse en lignes relativement droites sous le revêtement. Elle soulève le revêtement, ce qui donne lieu à de fines boursouflures semblables à des cheveux ou à des filaments. Le filament est en deux parties : la tête, où il y a de l'humidité et où se produit la corrosion, et la queue qui est remplie de produits de corrosion secs et poreux et qui est inactive. Un schéma d'un filament est fourni à la figure 2.11.

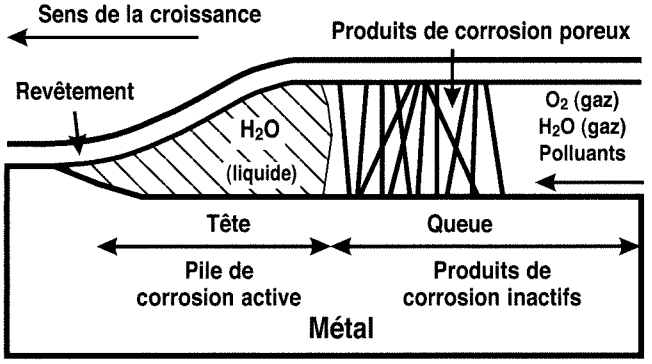

Figure 2.11. Schéma en coupe d'un filament caractéristique de la corrosion filiforme; on remarque la tête et la queue. D'après Ruggeri et Beck (1983).

Le mécanisme à l'origine de la corrosion filiforme n'est pas entièrement compris, mais il fait probablement intervenir une pile à concentration d'oxygène dans l'humidité présente à la tête du filament. Ce scénario entraîne une demi-réaction anodique (oxydation du métal) à l'avant de la tête (où l'oxygène est rare) et une demi-réaction cathodique (réduction de l'oxygène) à l'arrière de la tête, où l'oxygène est plus abondant. La corrosion se poursuit à mesure que l'eau et l'oxygène diffusent dans la queue et entretiennent les réactions qui se produisent à la tête du filament.

Les surfaces métalliques atteintes de corrosion filiforme ont généralement été contaminées par des sels (p. ex. chlorures, sulfates) ou d'autres polluants avant l'application du revêtement.

Sources : Fontana (1986); Revie (2000); Ruggeri et Beck (1983).

CORROSION INTERGRANULAIRE (CORROSION INTERCRISTALLINE)

La corrosion intergranulaire résulte de la corrosion préférentielle qui se produit aux joints de grains (ou à proximité); elle peut entraîner la désintégration de l'alliage à mesure que les grains sont perdus. Ce type de corrosion se produit quand les joints de grains sont nettement plus réactifs que le matériau qui les entoure. Cette hausse de réactivité peut être due à la précipitation d'une autre phase (p. ex. carbures métalliques, composés intermétalliques) aux joints de grains sous l'effet de la chaleur. Par exemple, l'aluminium allié à une petite quantité de cuivre est susceptible de corrosion intergranulaire si les particules intermétalliques $CuAl_2$ précipitent aux joints de grains. Maints aciers inoxydables et alliages de zinc moulés sous pression qui contiennent de l'aluminium sont aussi sensibles à la corrosion intergranulaire.

Sources : Fontana (1986); Revie (2000).

LIXIVIATION SÉLECTIVE

Cette forme de corrosion consiste en l'enlèvement sélectif ou préférentiel d'un élément (généralement le moins noble) d'un alliage, en commençant à la surface. La lixiviation sélective survient habituellement dans des conditions relativement modérées, dans lesquelles les vitesses de corrosion sont faibles. Il ne subsiste qu'un dépôt friable et poreux du composant le plus noble. De nombreux alliages de cuivre sont affectés par la lixiviation sélective. Les alliages de cuivre et de zinc (c.-à-d. les laitons) qui contiennent plus de 15 % massique de zinc se prêtent à l'élimination sélective du zinc (dézincification). Les alliages de cuivre et d'étain (c.-à-d. les bronzes) peuvent faire l'objet d'un enlèvement sélectif de l'étain (destannisation). La fonte grise est aussi sujette à lixiviation sélective, procédé dit de graphitisation (corrosion sélective du fer laissant du graphite).

Sources : Fontana (1986); Revie (2000).

CORROSION SOUS CONTRAINTE (FISSURANTE)

La corrosion sous contrainte renvoie aux fissures qui se forment dans certains alliages quand ils sont simultanément exposés à des contraintes et à des

milieux corrosifs. Ce type de corrosion survient uniquement quand il y a combinaison de contraintes et de corrosion; ni l'une ni l'autre de ces deux conditions, en l'absence de l'autre, ne suffit à causer des fissures. La contrainte peut être externe (p. ex. un impact soudain) ou interne (p. ex. le résultat de l'écrouissage du métal ou du soudage ou d'un refroidissement inégal après la coulée). La corrosion sous contrainte a été observée dans les alliages de cuivre et de zinc exposés à de l'ammoniaque (ou au gaz ammoniac) et les aciers inoxydables exposés à des ions chlorure.

Sources : Fontana (1986); Revie (2000).

CORROSION MICROBIOLOGIQUE

Aussi appelée corrosion microbienne, la corrosion microbiologique est causée par des micro-organismes — dont tout un éventail (y compris des bactéries aérobies et anaérobies) sont capables de causer la corrosion des métaux. Certains micro-organismes adhèrent à la surface du métal où ils forment un film biologique qui cause la corrosion du métal sous-jacent. D'autres, par exemple les bactéries sulfatoréductrices qui prolifèrent dans les milieux anaérobies, produisent du sulfure d'hydrogène gazeux qui attaque les métaux et forme des sulfures métalliques.

Source : Gu *et al.* (2000).

VITESSE DE CORROSION

La vitesse de corrosion d'un métal est influencée par de nombreux facteurs, dont la quantité d'eau présente ainsi que son pH, la composition et la température.

Quand les métaux sont exposés ou entreposés à l'intérieur, la quantité d'humidité présente dans l'air ambiant (c.-à-d. l'HR) a une incidence importante sur la corrosion (parce que l'eau fait fonction d'électrolyte et procure donc l'une des conditions nécessaires à la corrosion). Lorsque le taux d'HR est de 65 % ou plus, l'eau adsorbée à la surface d'un métal a plus de trois molécules d'épaisseur et avoisine le comportement de l'eau libre. Cette eau adsorbée est source d'une humidité suffisante pour permettre des réactions électrochimiques sur même la plus propre des surfaces métalliques.

Les surfaces métalliques qui sont souillées peuvent commencer à se corroder à des taux d'HR encore plus bas. Les particules de poussière présentes dans les intérieurs contiennent souvent des sels (p. ex. du sulfate d'ammonium); quand ils reposent sur la surface d'un métal, ces sels ou d'autres polluants peuvent absorber l'humidité présente dans l'air ambiant, ce qui peut élever suffisamment le taux d'HR local pour amorcer la corrosion. De même, une pellicule poreuse de produits de corrosion peut permettre la condensation de l'eau dans les pores; celle-ci est alors emprisonnée, ce qui favorise la corrosion. La pollution industrielle, comme le dioxyde de soufre et les particules de suie (carbone), peut accélérer la corrosion : quand le dioxyde de soufre se dissout dans l'eau superficielle, il forme de l'acide sulfurique qui augmente l'acidité et la conductivité de l'eau, et les particules de carbone (qui sont conductrices) en contact direct avec la surface du métal créent des zones cathodiques propices aux demi-réactions de réduction. Vu le nombre élevé de facteurs qui peuvent se combiner au taux d'HR pour accélérer la corrosion, on recommande généralement d'entreposer les métaux dans un milieu aussi sec que possible.

À l'extérieur, la corrosion survient à chaque fois que le taux d'HR est suffisamment élevé pour qu'une pellicule d'eau superficielle puisse condenser sur une surface (p. ex. journées humides, pluie, brouillard, brume, rosée). La corrosion rapide se produit aux étapes initiales du mouillage et aux étapes finales du séchage (parce que la concentration d'espèces corrosives dans une couche d'eau relativement mince est supérieure à ce qu'elle est dans une couche d'eau plus profonde). Les endroits ombragés ou protégés qui se mouillent ont tendance à rester humides plus longtemps que les endroits exposés et ils se prêtent donc à une corrosion plus poussée.

La pluie peut donc être avantageuse en ce sens qu'elle dilue les espèces corrosives et délave les particules nuisibles, mais elle peut aussi être délétère quand elle contient de fortes concentrations d'ions chlorure comme c'est le cas dans les régions côtières de l'Amérique du Nord et particulièrement au Canada atlantique. La vitesse de corrosion d'un métal à l'extérieur est influencée non seulement par la composition de l'alliage et le volume total de précipitations, mais aussi par l'emplacement géographique. Par exemple, les zones rurales sont relativement propres alors que les régions urbaines sont caractérisées par de fortes concentrations d'émissions de gaz d'échappement, les zones industrielles, par de fortes concentrations de polluants et le bord de mer, par de fortes concentrations de sels dissous. Le tableau 2.3 rend compte de l'intervalle des vitesses de corrosion de métaux communs dans différents milieux extérieurs.

Le pH de l'eau en surface a aussi une incidence sur la vitesse de corrosion. En général, les métaux se corrodent plus rapidement en présence d'une solution acide et les produits de corrosion sont alors plus susceptibles d'être solubles. En présence de solutions alcalines, les produits de corrosion sont susceptibles d'être insolubles et forment souvent une couche passive qui ralentit la corrosion. Certains métaux se corrodent autant dans un milieu acide que dans un milieu basique (leurs produits de corrosion sont solubles dans un milieu acide ou alcalin). Le cas échéant, on parle de métaux amphotères, dont l'aluminium, le plomb, l'étain et le zinc.

TABLEAU 2.3. VITESSES DE CORROSION DE MÉTAUX COMMUNS DANS DIFFÉRENTS MILIEUX EXTÉRIEURS

Métal	Zone rurale ($\mu m\ an^{-1}$)	Zone urbaine ($\mu m\ an^{-1}$)	Zone industrielle ($\mu m\ an^{-1}$)	Zone maritime ($\mu m\ an^{-1}$)
aluminium	0–0,1	~1	—	0,4–0,6
cuivre	~0,5	1–2	2,5	~1
fer	4–65	23–71	26–175	26–104
plomb	0,1–1,4	1–2	0,4–2	0,5–2
zinc	0,2–3	2–16	2–16	0,5–8

L'effet du pH sur la vitesse de corrosion du fer (acier doux) est présenté à la figure 2.12 :

- lorsque le pH est inférieur à 4, il y a corrosion rapide (la demi-réaction cathodique est la réduction des ions hydrogène, soit $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$);
- quand le pH se situe entre 4 et 9,5, la vitesse de corrosion est relativement uniforme (la demi-réaction cathodique est la réduction de l'oxygène, soit $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$);
- quand le pH se situe entre 9,5 et 14, la vitesse de corrosion est lente parce que la surface est passivée par les hydroxydes et oxydes de fer insolubles.

Quoique la figure ne le montre pas, la vitesse de corrosion augmente de nouveau lorsque le pH dépasse 14 en raison de la solubilité accrue des hydroxydes et oxydes de fer quand le pH est élevé.

Enfin, la vitesse de corrosion est influencée par la température : plus la température est élevée, plus la corrosion est rapide. En règle générale, la vitesse de la réaction double pour chaque augmentation de température de l'ordre de 10 °C. Si les températures plus basses ralentissent la corrosion, elles ne la stoppent pas complètement (comme en attestent les métaux exposés aux rigueurs du climat en Antarctique). De surcroît, les températures basses peuvent transformer l'eau emprisonnée en glace et la dilatation de l'eau qui gèle peut causer de graves dommages, comme la fissure de la fonte et des bronzes coulés. Par conséquent, il est important de prévoir un bon drainage des structures métalliques (p. ex. des évents d'écoulement dans les sculptures de bronze installées à l'extérieur).

Sources : Coburn (1978); Cook et Smith (1982); Hughes (2000); Hughes *et al.* (2002); Junge et Werby (1958); King (2000); Lobnig *et al.* (1993); Mattsson (1982); Mattsson et Holm (1982); Payer (1992); Phipps et Rice (1979).

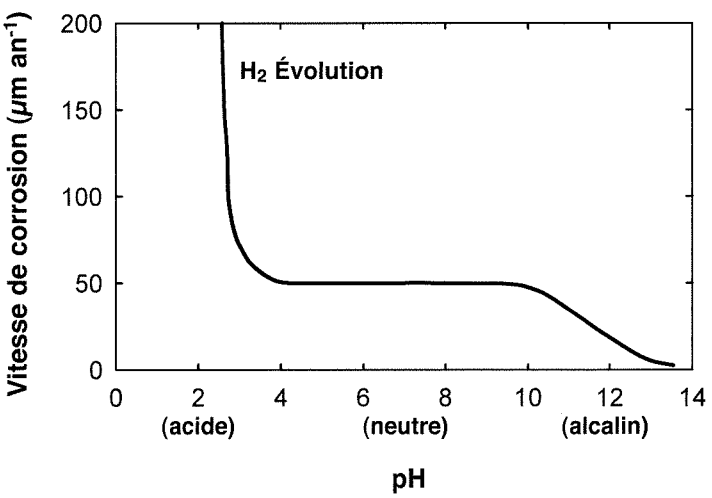

Figure 2.12. Ce graphique rend compte de l'incidence du pH sur la vitesse de corrosion de l'acier doux. D'après Coburn (1978).

3 PROBLÈMES DE CORROSION PARTICULIERS

Divers problèmes de corrosion ont une importance particulière dans le contexte des métaux que l'on retrouve dans les collections de musée. Plusieurs d'entre eux sont abordés ci-dessous, de même que des essais qui permettent d'identifier les substances qui nuisent aux métaux (voir l'annexe 3, p. 43).

CORROSION ET PRÉVENTION DE LA CORROSION CAUSÉE PAR LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

ACIDES ORGANIQUES VOLATILS

Certains acides organiques volatils peuvent causer la corrosion des métaux, comme l'acide acétique (acide éthanoïque, CH_3COOH) et l'acide formique (acide méthanoïque, CHOOH). Le plomb est le métal le plus susceptible de ce type de corrosion : la corrosion du plomb s'amorce lorsque la concentration d'acide acétique est aussi basse que 0,2 partie par million (ppm). L'odorat humain commence habituellement à percevoir l'acide acétique (c.-à-d. l'odeur de vinaigre) quand il atteint une concentration d'environ 1 ppm; par conséquent, quand une odeur manifeste de vinaigre est présente, c'est que la concentration d'acide acétique est suffisamment élevée pour provoquer la formation de produits de corrosion blancs sur le plomb. Le cadmium, le cuivre, le fer et le zinc sont aussi susceptibles de corrosion s'ils sont exposés à des acides organiques volatils.

Dans les musées, le bois, les produits de bois et d'autres matériaux qui servent souvent dans les réserves ou les salles d'exposition sont des sources communes d'acides organiques volatils. Les adhésifs, les peintures et les revêtements à base de poly(acétate de vinyle) peuvent aussi dégager de l'acide acétique à mesure qu'ils vieillissent et durcissent. Ces produits peuvent tous causer des problèmes pour les objets en métal. Par exemple, les alliages de cuivre entreposés dans des caisses ou des meubles en bois peuvent se couvrir de produits de corrosion verts ou bleu vert à cause des émissions d'acide acétique.

Les plastiques à base d'acétate de cellulose peuvent aussi dégager de l'acide acétique à mesure qu'ils se dégradent (on parle de « syndrome du vinaigre »). C'est le cas, par exemple, des feuilles utilisées pour fabriquer les pellicules photographiques et cinématographiques et les microfiches ainsi que des objets (ou parties d'objets) tridimensionnels qui sont faits pour ressembler à l'écaille de tortue, à l'ivoire, au bois ou à la nacre. Il existe un essai ponctuel, basé sur l'application successive de quatre réactifs mélangés à l'avance, qui permet de dépister l'acétate de cellulose (Coxon, 1993).

Sources : Bradley et Thickett (1999); Coxon (1993); Donovan et Stringer (1971); Hatchfield (2002); Institut canadien de conservation (1995); Tétreault (1994, 1999, 2003); Thickett *et al.* (1998); Williams (2002).

INHIBITEURS EN PHASE VAPEUR

Malgré que beaucoup de composés organiques volatils, et particulièrement les acides organiques, risquent d'endommager les métaux, il en existe certains qui peuvent servir à ralentir la corrosion. On les appelle inhibiteurs en phase vapeur (VPI) ou inhibiteurs de corrosion volatils (VCI). Le camphre ($C_{10}H_{16}O$) en est un exemple bien connu : il empêche la ternissure de l'argent. Ces inhibiteurs s'évaporent, se dissipent dans l'espace disponible, puis sont adsorbés par les surfaces métalliques. Ils fonctionnent le plus efficacement dans un espace clos.

Les VPI d'emploi général sont habituellement des sels formés d'une base volatile faible et d'un acide volatil faible (la composition chimique exacte des inhibiteurs en vente libre est habituellement inconnue pour cause de secret commercial). Ils se comportent comme des inhibiteurs mixtes parce qu'ils sont adsorbés à la fois aux zones anodiques et cathodiques et ont donc pour effet de ralentir les procédés anodiques et cathodiques. Les inhibiteurs adsorbés forment une barrière physique et souvent une surface hydrophobe, ce qui contribue à isoler la surface du métal de l'humidité présente dans l'air ambiant. Il faut renouveler la source de VPI pour assurer une alimentation constante en vapeur et protéger continuellement la surface du métal.

Les VPI ne servent généralement pas dans les musées parce qu'en dépit du fait qu'ils entravent la corrosion des métaux, ils peuvent poser un risque pour d'autres matériaux qui sont associés aux métaux. Ainsi, Lunning (1980) mentionne le cas de l'emploi d'un VPI appelé Silver Safe qui a bel et bien empêché la ternissure des objets en argent exposés, mais qui a provoqué le jaunissement du papier utilisé dans le montage.

Les VPI peuvent aussi contenir des agents chimiques néfastes pour la santé. Avant d'utiliser un de ces produits, il est important de consulter la fiche signalétique pour chacun des produits chimiques présents puis de suivre toutes les consignes de sécurité fournies.

Sources : Gilberg (1987); Hatchfield (2002); Lunning (1980).

CORROSION PAR LES ACIDES ORGANIQUES NON VOLATILS

Les acides organiques non volatils peuvent aussi causer la corrosion des métaux. Les métaux qui sont en contact prolongé avec des matières organiques de source animale ou végétale (p. ex. graisses, huiles, cires) peuvent réagir et former un sel métallique cireux (que l'on appelle aussi savon métallique) au terme d'une réaction dite de saponification. Le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc sont susceptibles de ce type de corrosion. Le produit de corrosion vert que l'on trouve parfois sur les rivets de selle en laiton sont un exemple de ce type de corrosion. Les produits de corrosion cireux peuvent aussi apparaître là où les métaux sont en contact avec le cuir ou s'ils sont enduits d'une cire, d'une graisse ou d'une huile. Ainsi, si le zinc ou l'acier galvanisé (c.-à-d. le fer plaqué de zinc) est recouvert d'une peinture alkyde ou à l'huile, le zinc peut réagir et former des savons de zinc qui peuvent réduire l'adhésion de la peinture, de sorte que celle-ci se soulève et s'écaille.

Ce sont les acides gras libres [comme l'acide stéarique, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$] présents dans les cires, les graisses et les huiles qui sont à l'origine de la corrosion des métaux. On trouve habituellement les acides gras libres dans les produits naturels d'origine végétale ou animale (p. ex. la cire d'abeille, la cire de carnauba, la lanoline, l'huile de lin) et dans certains produits de fabrication commerciale (p. ex. la Neatsfoot Oil, ou huile de pied de bœuf, qui sert à traiter le cuir est une huile que l'on obtient en faisant bouillir les os du pied et de la jambe du bétail). Les acides gras libres peuvent aussi se dégager de matières organiques en état de dégradation, sous l'effet de l'hydrolyse ou de l'oxydation.

La figure 3.1, représente la formation d'un savon de cuivre vert sur une épingle enfoncée dans un insecte. On a aussi relevé (et confirmé par analyse) d'autres cas (non illustrés) de formation de savons métalliques sur des objets, notamment sur des sculptures en bronze enduites de cire d'abeille, sur un appareil photographique à revêtement en cadmium rangé dans un étui en cuir et sur l'enveloppe de papier de crayons de cire colorée avec de la poudre de laiton.

Sources : Burmester et Koller (1987); Helwig *et al.* (2001); Schrenk (1991, 1994); Sirois et Moffatt (2002); Sirois *et al.* (2002, 2003); Scott (2002); Tilbrooke (1980).

CORROSION CAUSÉE PAR LES COMPOSÉS SULFUREUX RÉDUITS

La présence de composés sulfureux réduits (c.-à-d. de soufre en état d'oxydation réduit) pose des problèmes pour divers métaux. L'argent et le cuivre ternissent quand ils sont exposés à des gaz qui contiennent des composés sulfureux réduits, comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure de carbonyle (COS) ou le soufre élémentaire. Les concentrations de sulfure d'hydrogène aussi basses que des parties par trillion causent la formation sur l'argent d'une fine pellicule de sulfure d'argent. D'autres composés sulfureux organiques volatils qui existent à l'état naturel, comme le disulfure de carbone (CS_2), le métanetiol (CH_3SH), le sulfure de diméthyl (CH_3SCH_3) et le disulfure de diméthyle (CH_3SSCH_3), peuvent aussi causer la ternissure. Certains aliments (p. ex. les œufs, les oignons) sont sources de gaz sulfureux, de même que le caoutchouc (voir plus bas), les colles à base de protéines, la laine, certaines eaux naturelles,

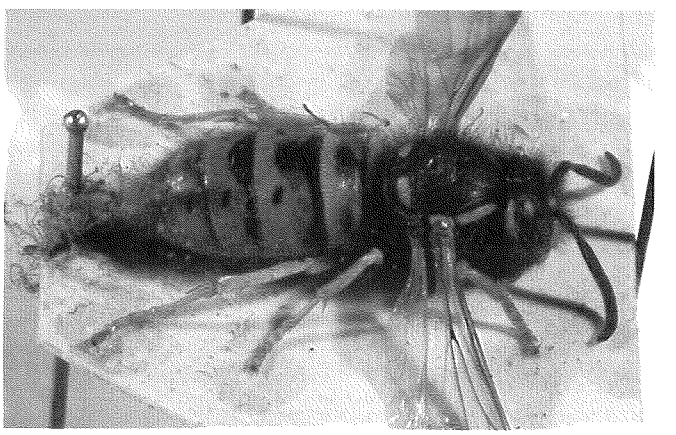

Figure 3.1. Corrosion verte sur une épingle là où elle perce une abeille. Le spécimen provient du National History Museum de Londres. Le cuivre et le zinc que contient l'épingle (qui est en laiton étamé) ont réagi avec les acides gras libres que contient l'abeille et formé des produits de corrosion verts qui ont été identifiés comme étant des sels d'acides gras de cuivre et de zinc. [Voir planche couleur p. 89.]

l'industrie des pâtes et papiers, les huiles de chauffage à base de charbon et d'autres matériaux (certaines peintures et argiles à modeler). Même les objets contaminés par des composés sulfureux réduits (comme ceux découverts dans des milieux anaérobies) peuvent dégager des gaz qui causent la ternissure (p. ex. s'ils sont placés dans une vitrine ou une réserve avec des métaux susceptibles).

CAOUTCHOUC NATUREL

Le caoutchouc naturel est une substance élastique que l'on trouve dans les matières élastiques (p. ex. parties de vêtements, pneus) et dans les caoutchoucs durcis (p. ex. ébonite, vulcanite). Le caoutchouc naturel est obtenu en chauffant le latex extrait d'une plante tropicale avec du soufre pour le solidifier (procédé découvert par C. Goodyear en 1839, et appelé vulcanisation). Les caoutchoucs durcis entrent dans la composition des bois (instruments de musique), des téléphones, des gramophones et d'une foule d'autres biens manufacturés. L'ébonite et la vulcanite sont de bons isolateurs de l'électricité et sont souvent associés aux alliages de cuivre dans les instruments scientifiques anciens et dans les collections d'objets de télégraphie et de radio.

Le caoutchouc durci se détériore quand il est exposé à l'air, à l'humidité et à la lumière parce que son composant sulfureux (la concentration de soufre est plus élevée dans les caoutchoucs durcis que dans les matériaux plus élastiques) s'oxyde en acide sulfurique. On a constaté la présence de gouttes de liquide acide (pH 1–2) sur des surfaces en ébonite en état de détérioration; ce liquide provient soit de l'acide sulfurique (H_2SO_4, qui est hygroscopique même quand le taux d'HR est faible) ou d'autres sels de sulfate hygroscopiques. S'ils sont en contact direct avec des alliages de cuivre (comme c'est souvent le cas, voir ci-dessus), ces produits de détérioration peuvent causer la corrosion de l'alliage de cuivre. Divers sulfates de cuivre et de zinc ont été identifiés sur des alliages de cuivre en présence d'ébonite instable. Parmi les produits de corrosion identifiés, citons la chalcanthite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), la gunningite ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) et le sulfate d'ammonium et de zinc hydraté ($(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). On a aussi observé des cristaux blancs de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) sur les surfaces en ébonite. Ils sont probablement formés par la réaction de l'acide sulfurique avec les ions ammonium (NH_4^+) qui se trouvent dans la poussière.

Sources : Bacon (1988); Hatchfield (2002); Lobnig *et al.* (1993); Sirois (1995); Williams (1982, 1988, 1997).

CORROSION PAR LES IONS CHLORURE

Les ions chlorure contribuent à maints problèmes de corrosion des objets de musée, particulièrement ceux qui sont d'origine archéologique. Les ions s'accumulent à l'intérieur et à l'extérieur des métaux archéologiques pendant qu'ils sont enfouis dans le sol et peuvent causer bien des problèmes pour le fer (p. ex. effrittement, écaillures, exsudation, formation d'akaganéite) et les alliages de cuivre (maladie du bronze) une fois ceux-ci mis au jour. Ils jouent un rôle important dans les piqûres qui défigurent les alliages d'aluminium exposés à l'extérieur (où des chlorures peuvent provenir des sels de déglaçage). (Des précisions sur les caractéristiques des ions chlorure et de la corrosion sont fournies dans les divers chapitres consacrés aux métaux individuels.) La contamination aux chlorures peut aussi provenir des matériaux qui sont en contact direct avec les objets métalliques ou dans leur voisinage immédiat.

Le chlorure de sodium (NaCl) est un des principaux composants de la sueur humaine et peut donc être transmis à un objet de métal qui est manipulé à mains nues. La réaction entre le chlorure de sodium et le métal (particulièrement dans le cas d'une surface polie) peut laisser des traces de doigt ou d'autres taches indésirables sur les objets.

Certains flux de brasage modernes contiennent du chlorure de zinc ($ZnCl_2 \cdot xH_2O$) qui est fortement hygroscopique (capable de capter l'humidité ambiante à des taux d'HR d'environ 10 %). Parce que l'humidité favorise la corrosion, il est mal avisé de laisser des résidus de flux sur un métal après l'avoir brasé.

Les ions chlorure peuvent aussi provenir des matières plastiques, dont certaines dégagent des acides chlorés avec le temps. Ainsi, l'acide chlorhydrique est un des produits de la dégradation des matières plastiques, des joints d'étanchéité, des tuyaux, des adhésifs, etc., qui sont fabriqués avec des polymères chlorés comme le poly(chlorure de vinylidène), le poly(chlorure de vinyle) (p. ex. certains tuyaux en Tygon) ou les caoutchoucs chlorés (p. ex. le polychloroprène que contient le néoprène). L'essai Beilstein permet d'identifier les matières organiques chlorées : un fil de cuivre chauffé à la flamme avec la substance organique vire au vert en présence de chlore (Institut canadien de conservation, 1993). [Avec le temps, les matières plastiques peuvent aussi dégager des acides non

Dans des conditions humides et acides, les métaux de transition (soit à l'état métallique, soit dans des composés métalliques) se dissolvent en ions. Ces ions métalliques de transition interviennent dans des réactions avec l'oxygène moléculaire et des molécules organiques pour produire des radicaux libres (p. ex. $HO\bullet$, $HO_2\bullet$, $R\bullet$, $RO_2\bullet$ où R est une molécule organique) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces derniers réagissent avec les polymères organiques et ont comme effet d'en accélérer la dégradation. En particulier, on pense que la formation du radical libre hydroxyle $HO\bullet$ par la réaction des ions Fe^{2+} avec le peroxyde d'hydrogène (soit la réaction de Fenton, $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^-$) a une incidence importante sur la dégradation (c.-à-d. l'oxydation) des polymères parce que le radical libre hydroxyle est un oxydant puissant.

L'exemple classique de la dégradation des matières organiques par les ions métalliques de transition est celui du papier sur lequel on a écrit ou dessiné avec des encres ferro-galliques. Ces encres sont le produit du mélange de solutions aqueuses de sulfate de fer(II) ($FeSO_4$) et d'extraits de noix de galle qui contiennent du tanin et elles peuvent être relativement acides (p. ex. avec un pH de 2–3,7). Elles prennent leur couleur bleu foncé noirâtre quand elles sont exposées à l'air [les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} qui réagissent avec les tanins et précipitent pour former des de tannates de fer(III) noirs]. Avec le temps, le noir de l'encre pâlit et le papier qui en est le substrat présente des signes de détérioration, par exemple des lignes brouillées, des trous et, éventuellement, des pertes. On pense que les ions Fe^{2+} ont une incidence importante sur cette dégradation en raison de la réaction de Fenton, qui libère des ions Fe^{3+} et de puissants radicaux libres hydroxyles qui attaquent et détruisent la cellulose que contient le papier. À mesure que la cellulose se décompose, certains des produits organiques de cette décomposition peuvent réduire les ions Fe^{3+} à des ions Fe^{2+}, ce qui permet à la réaction de Fenton—et donc à la dégradation de la cellulose—de se poursuivre. Cette nouvelle libération d'ions Fe^{2+} est si efficace que les vieux manuscrits à l'encre ferro-gallique peuvent encore en contenir des quantités importantes. Leur présence peut être confirmée avec un papier réactif témoin dont la couleur n'est pas soluble (mis au point par H. Neevel de l'Institut néerlandais du patrimoine culturel) qui vire au magenta en présence d'ions Fe^{2+} (voir www.preservationequipment.com pour plus d'information sur cet essai offert en vente libre).

Sources : Banik (1997); Banik *et al.* (1982); Bicchieri et Pepa (1996); Daniels et Leese (1995); Deasy (1967); Dignard et Gordon (1999); Emery et Schroeder (1974); Gent et Rees (1994); Graf *et al.* (1984); Mairinger *et al.* (1980); Miller et Reagan (1989); Neevel (1995); Reissland (1999); Scott (2002); Scott *et al.* (2001); Tang (1978); Williams *et al.* (1977).

ANNEXE 3 : ESSAIS DE DÉPISTAGE DE MATÉRIAUX NUISIBLES

Comme l'indiquent les exemples qui précèdent, maints matériaux risquent de causer la corrosion des métaux. Pour parer au problème, il est important de détecter la présence des matériaux nuisibles. Il existe divers essais à cette fin.

ESSAI DE CORROSION ACCÉLÉRÉE (« ESSAI ODDY ») POUR LE DÉPISTAGE DES MATÉRIAUX NUISIBLES

Les essais de corrosion accélérée peuvent servir à mettre en évidence des matériaux qui pourraient être nuisibles. Souvent appelés « essais Oddy » (pour A. Oddy qui en a le premier publié une description), ils se sont avérés simples, relativement rapides et plus concluants pour le dépistage de matériaux dont l'utilisation peut être contre-indiquée dans les expositions ou les réserves des musées. Les essais de corrosion accélérée font emploi de cuivre, de plomb et d'argent pour identifier les matériaux (p. ex. polymères, mousses, joints d'étanchéité, tuyaux, adhésifs, tissus) qui pourraient endommager les objets de musée. Pour effectuer l'essai, on place un échantillon du matériau que l'on veut éprouver avec de l'eau dans trois récipients séparés. On ajoute une mince bande de cuivre (à haute pureté, soit au moins 99 % massique de cuivre, mesurant environ 0,1 mm d'épaisseur) au contenu du premier récipient, une mince bande de plomb au deuxième et une mince bande d'argent au troisième. Les récipients sont ensuite chauffés à 60 °C pendant 28 jours. Si l'une des minces bandes de métal est affectée (c.-à-d. ternie ou corrodée), on déconseille d'utiliser le matériau.

Sources : Bamberger *et al.* (1999); Green et Thickett (1995); Lee et Thickett (1996a); Oddy (1973, 1975); Williams (2002).

ESSAI DE DÉPISTAGE DES COMPOSÉS SULFUREUX RÉDUITS

Un simple essai ponctuel peut servir à identifier les matériaux qui risquent de dégager des gaz sulfureux réduits (p. ex. le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbonyle). [Remarque : parce que les agents chimiques qui servent à effectuer cet essai peuvent être dangereux (l'azoture de sodium, en particulier,

4 INTRODUCTION AUX MÉTAUX

Les chapitres suivants sont consacrés aux alliages et aux propriétés de corrosion des neuf métaux qui se retrouvent le plus souvent dans les collections de musées, à savoir :

- l'aluminium;
- le cuivre;
- l'or;
- le fer;
- le plomb;
- le nickel;
- l'argent;
- l'étain;
- le zinc.

PROPRIÉTÉS

Chaque chapitre débute par un tableau qui rend compte des propriétés du métal en question, suivi d'une description générale du métal.

- Numéro d'oxydation principal
- Masse atomique (g mol^{-1})
- Densité à 20 °C (g cm^{-3})
- Point de fusion (°C)
- Point d'ébullition (°C)
- Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)
- Intervalle UNS* pour les alliages

*UNS = Unified Numbering System, un système de numérotation des métaux élaboré aux États-Unis.

Source : CRC Press (1998).

DILATATION LINÉIQUE

Les métaux réagissent aux fluctuations de température soit par dilatation, soit par contraction — phénomène dont l'importance devient manifeste à chaque fois qu'un métal se trouve en contact étroit avec d'autres matériaux. En effet, si l'on ne prévoit pas de jeu pour admettre ces variations de taille, l'objet se trouve soumis à des contraintes graves à chaque fois qu'il se produit une fluctuation de température.

La formule suivante rend compte du changement de la longueur d'une pièce de métal (ΔL) en réaction à une fluctuation de la température (ΔT) :

$$\Delta L = \alpha \, \Delta T \, L$$

où α correspond au coefficient de dilatation linéique.

Par exemple, on sait que le coefficient de dilatation linéique du plomb est de 28,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$. Par conséquent, si une barre de plomb mesurant 1 mètre de longueur (L) à 20 °C est chauffée à 30 °C (c.-à-d. ΔT = 10 °C), le changement de longueur de la barre (ΔL) est égal à $\alpha \, \Delta T \, L$ = (28,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$) x (10 °C) x (1 m) = 2,9 x 10^{-4} mètre. Autrement dit, la barre qui mesure 1 mètre de longueur à 20 °C mesure 1,00029 mètre à 30 °C, sous l'effet de la dilatation.

PRODUITS DE CORROSION

On trouve dans la plupart des chapitres un tableau qui contient de l'information sur les produits de corrosion les plus communs du métal visé. Le nom chimique, la formule chimique, le nom du minéral et la couleur sont fournis pour chaque composé. (Remarque : les couleurs sont approximatives et ne sont fournies qu'à titre indicatif. En effet, la couleur exacte des produits de corrosion varie selon la taille et la forme des particules et la nature des contaminants présents, le cas échéant. Par exemple, certains produits de corrosion peuvent être transparents et pratiquement incolores quand ils sont formés de gros cristaux, mais semblent blancs ou d'une autre couleur quand ils sont formés de petites particules. De même, la couleur des produits de corrosion peut changer si ceux-ci sont tachés par des contaminants de couleur présents en quantités infimes.) La Mineralogy Database (www.webmineral.com) contient des précisions sur les minéraux, y compris une « trame sonore » pour la prononciation. La base de données «Tous les minéraux de la Terre» (http://euromin.w3sites.net/mineraux/accueil.html) offre des données sur les propriétés chimiques, physiques, optiques, cristallographiques, etc.

DIAGRAMMES DE PHASES

Des diagrammes de phases (d'après ASM International 1992) sont fournis dans tous les chapitres pour les alliages visés. Dans tous les cas, l'échelle du haut correspond à la quantité de l'élément exprimée en pourcentage atomique et l'échelle du bas, à sa quantité exprimée en pourcentage massique. Le site Web de l'Interactive Learning Centre de l'Université de Southampton (R.-U.) contient un complément d'information sur les diagrammes de phases (www.soton.ac.uk/~pasr1/index.htm).

5 L' ALUMINIUM (Al)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Al^{3+} (aluminique)	26,98	2,70	660	2519	$23,1 \times 10^{-6}$	A00001–A99999

Description générale

L'aluminium pur est un métal d'un blanc argenté fortement réflecteur qui est léger et qui peut facilement être façonné, usiné et coulé. Il n'est pas magnétique, mais est un puissant conducteur de chaleur et d'électricité. Ses produits de corrosion sont incolores ou blancs et forment une couche d'oxyde passivante protectrice qui empêche la corrosion de progresser et donc protège l'aluminium. Comme l'aluminium pur est mou et peu résistant, on y ajoute de petites quantités d'autres éléments pour obtenir des alliages plus durs et plus résistants que le métal seul.

Pour plus d'information sur l'aluminium, voir les sources citées et le site Web de l'Aluminum Association (www.aluminum.org).

Sources : Aluminum Association (1983); Ghali (2000); Zahner (1995a).

Origine

L'aluminium n'existe pas naturellement à l'état pur, mais plutôt sous forme d'oxyde mêlé à d'autres minéraux dans un minerai. La bauxite est le principal minerai source d'aluminium, celui-ci s'y trouvant principalement dans les minéraux gibbsite et boehmite.

C'est en 1807 que la première extraction de l'aluminium a été tentée, lorsque sir H. Davy a essayé, d'ailleurs sans y parvenir, d'isoler un nouveau métal qu'il appelait « alumium ». C'est cependant H.C. Oersted qui est parvenu à isoler de l'aluminium impur en 1825. Enfin, en 1827, F. Wohler a isolé de l'aluminium pur. L'emploi de l'aluminium ne s'est toutefois pas répandu avant 1886, lorsque C.M. Hall et P.L.T. Héroult ont indépendamment découvert un procédé électrolytique qui simplifie la production de l'aluminium et en augmente la rentabilité (de nos jours, ce procédé est dit de Hall-Héroult, indiquant qu'il s'agit d'une découverte conjointe). Maints alliages d'aluminium ont été mis au point entre 1914 et 1918, en raison du besoin croissant de matériaux légers et résistants pendant la Première Guerre mondiale.

Le Canada (grand producteur de l'hydro-électricité qui est nécessaire pour réduire l'oxyde d'aluminium en métal aluminium) est un grand producteur d'aluminium.

De nos jours, il est aussi facile de recycler l'aluminium; la refonte des déchets d'aluminium consomme seulement 5 % de l'énergie qui est requise pour extraire l'aluminium de son minerai.

Sources : Hammond (1998); Kelley (1995).

Emploi

L'obélisque de Washington est un bel exemple de l'emploi précoce de l'aluminium (sa calotte en aluminium, en forme de pyramide, a été coulée à grands frais en 1884), tout comme la statue coulée d'*Éros* qui décore le Shaftesbury Memorial de Piccadilly Circus, à Londres (dévoilée en 1893). De nos jours, l'aluminium a maints emplois, notamment les pièces d'aéronefs et d'automobiles, les parements extérieurs, toitures et ouvrages métalliques décoratifs dans les bâtiments modernes, les boîtes de conserve et même la monnaie. Buckminster Fuller a fait emploi d'aluminium dans la construction de sa Dymaxion House, maison prototype pour des habitations abordables produites en masse (qui n'ont d'ailleurs pas trouvé preneurs).

Sources : Aluminum Association (1983); Gayle et Look (1992); Krause et Mishler (1991); Waite (1992); Zahner (1995a).

(l'état métallurgique est le fait d'un traitement thermique ou d'un façonnage mécanique, ou des deux). En Amérique du Nord, il existe un système de désignation de l'état métallurgique des alliages d'aluminium (corroyés et coulés). Ce système est établi en fonction de la séquence des traitements mécaniques ou thermiques, ou les deux, qui interviennent dans l'obtention des divers états métallurgiques. La désignation de l'état métallurgique suit habituellement le numéro UNS ou AA de l'alliage et est formée d'une lettre majuscule, correspondant à la désignation fondamentale de l'état métallurgique, suivie d'un ou de plusieurs chiffres qui correspondent à la sous-classe. Certaines désignations fondamentales de l'état métallurgique sont « F » pour « fabriqué », « O » pour « recuit », « H » pour « écroui » et T pour « traité à la chaleur ».

De plus, il est possible de classer les alliages d'aluminium (corroyés et coulés) selon qu'ils sont aptes ou inaptes au traitement thermique.

Alliages inaptes au traitement thermique : certains alliages d'aluminium ne peuvent être durcis par traitement thermique. Ils sont néanmoins plus durs que l'aluminium pur, dureté qui est attribuable aux éléments d'alliage; ce type de durcissement est appelé durcissement par solution solide. Les alliages peuvent aussi être durcis par écrouissage.

Alliages aptes au traitement thermique : d'autres alliages d'aluminium peuvent être durcis par traitement thermique; ce type de durcissement est appelé vieillissement ou durcissement par précipitation (durcissement structural) et il est dû à la formation de composés intermétalliques. Le Duralumin compte parmi les plus anciens de ces alliages d'aluminium aptes au traitement thermique; il a été mis au point par A. Wilm et fabriqué pour la première fois en Allemagne en 1908. Wilm a en effet découvert qu'il suffisait d'ajouter une petite quantité de cuivre à l'aluminium pour en augmenter la dureté. Depuis, de nombreux autres alliages d'aluminium aptes au traitement thermique ont été créés.

Le traitement thermique est un procédé en plusieurs étapes. Prenons, par exemple, un alliage de cuivre et d'aluminium contenant 4 % massique de cuivre. L'alliage à l'état solide est d'abord chauffé à environ 500 °C pour dissoudre tout le cuivre présent dans l'aluminium (cette étape est illustrée dans le diagramme de phases de l'aluminium et du cuivre reproduit à la figure 5.1). Ensuite, le mélange est rapidement ramené à la température ambiante (trempe), condition dans laquelle la solubilité du cuivre dans l'aluminium est inférieure à 0,5 % massique de cuivre. Enfin, l'alliage est vieilli à une température inférieure à 200 °C, ce qui provoque la précipitation du composé intermétallique $CuAl_2$ (soit la phase θ du diagramme de phases). Le durcissement se produit naturellement sur une période de quelques jours si l'alliage est laissé à température ambiante, mais le chauffage à moins de 200 °C dans des conditions régulées donne la taille et la distribution optimale du $CuAl_2$. Différents alliages produisent différents composés intermétalliques sous l'effet du traitement thermique; ainsi, quand les alliages d'aluminium contenant du magnésium et du silicium (série 6xxx) font l'objet d'un traitement thermique, le composé intermétallique Mg_2Si précipite.

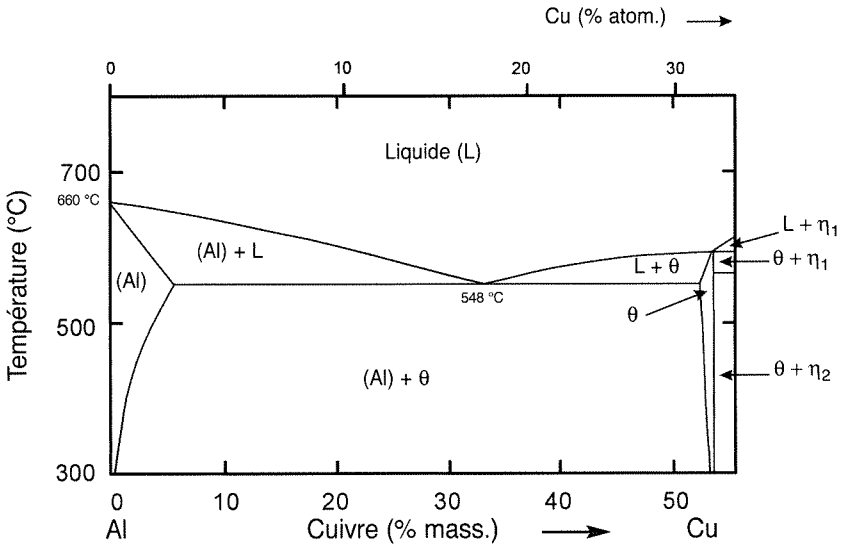

Figure 5.1. Diagramme de la phase d'équilibre partiel de l'aluminium et du cuivre. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. La phase marquée θ est la phase intermétallique montrant la composition approximative du $CuAl_2$. D'après ASM International (1992).

Sources : Cayless (1990); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

ALCLAD

Le terme « alclad » désigne les produits en aluminium corroyé (p. ex. feuilles, tubes, fils) à structure lamellaire. Les matériaux alclad présentent une âme en alliage d'aluminium recouverte d'une couche extérieure (couche de placage) faite d'un matériau plus résistant à la corrosion (soit de l'aluminium pur, soit un autre alliage d'aluminium) d'un

Diverses teintures peuvent servir à colorer la couche anodisée, mais certaines sont plus susceptibles de pâlir que d'autres. C'est dans les années 1920 que l'anodisation a pour la première fois été employée commercialement dans la production d'un fini industriel.

Sources : Child (1993); Duncan (1988); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

En général, l'aluminium et ses alliages sont résistants à la corrosion dans un milieu où l'air est propre en raison de l'existence d'une mince pellicule (environ 25 Å) d'oxyde d'aluminium. Cette pellicule se forme rapidement quand l'aluminium neuf (après extraction de son minerai) est initialement exposé à l'oxygène présent dans l'air (donc, même si l'aluminium est égratigné, il se forme rapidement une nouvelle pellicule d'oxyde). Cette pellicule d'oxyde est protectrice à l'air propre (c.-à-d. qui ne contient ni poussière, ni polluants, ni sels, etc.) tant que le taux d'humidité relative (HR) demeure inférieur à environ 70 % et elle contribue à préserver le poli de l'aluminium de sorte qu'il conserve sa surface brillante et réfléchissante.

En revanche, il est difficile de préserver le grand brillant de l'aluminium poli parce que l'air contient habituellement des polluants (p. ex. poussière, contaminants, sels) qui accélèrent la corrosion (surtout quand le taux d'HR dépasse 70 %) et qui, à la longue, rendent l'aluminium mat. Les gaz organiques acides, comme l'acide formique (acide méthanoïque), et les particules de poussière contaminées par des chlorures ou des sulfates comptent parmi les polluants présents à l'intérieur qui accélèrent la corrosion de l'aluminium. Lorsque l'aluminium se corrode, il se couvre peu à peu d'une fine couche de produits de corrosion blancs qui ont tendance à être amorphes et qui sont difficilement identifiés par la diffraction des rayons X.

Sources : Duncan (1988); Ghali (2000); Graedel (1989); Green et Thickett (1993); Staley et Haupin (1992); Zahner (1995a).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

L'aluminium laissé à l'extérieur qui s'altère naturellement prend progressivement une coloration grise dont la teinte varie de claire à foncée et présente souvent des variations superficielles. La surface se couvre de divers oxydes, et hydroxydes et oxydes d'aluminium : l'alumine se forme en premier, suivie de la boehmite et enfin des hydroxydes d'aluminium (p. ex. bayerite ou gibbsite). La pluie a un effet lessivant qui peut contribuer à protéger les surfaces extérieures en aluminium plus exposées en en limitant la corrosion par rapport à celles qui se trouvent à des endroits plus abrités (où l'humidité et les particules corrosives ont tendance à s'accumuler). La figure 5.2 présente l'accumulation d'une épaisse couche de produits de corrosion blancs sur de l'aluminium laissé à un endroit plus abrité. Lorsqu'il est laissé à l'extérieur, l'aluminium se corrode généralement plus lentement que d'autres métaux comme l'acier ordinaire, le zinc et le cuivre.

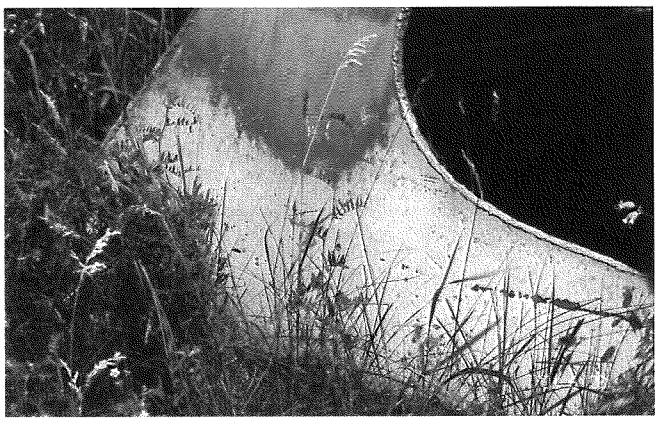

Figure 5.2. Des produits de corrosion blancs se sont formés près du sol sur le support en aluminium d'une sculpture en aluminium exposée à l'extérieur.

L'aluminium se corrode plus rapidement en présence d'ions chlorure (p. ex. milieux marins) et d'ions sulfate (p. ex. milieux urbains), ceux-ci s'intégrant à la couche de corrosion sous forme d'hydroxydes et sulfates d'aluminium, et de chlorures et hydroxydes d'aluminium. Ces produits de corrosion sont amorphes et difficilement identifiés par diffraction des rayons X. Les aéroports évitent habituellement de se servir de sels de déglaçage qui contiennent des chlorures en raison de la corrosion grave qu'ils peuvent causer à l'aluminium des aéronefs; ils se servent plutôt de sels comme le formiate de sodium (méthanoate de sodium) et l'acétate de potassium (éthanoate de potassium) qui endommagent moins l'aluminium et qui sont considérés comme étant sans danger pour l'environnement.

Sources : Ghali (2000); Graedel (1989); Hollingsworth *et al.* (1989); MacLeod (1983).

CORROSION SOUS COUVERT

Lorsque l'aluminium est couvert (que ce soit enfoui dans le sol ou plongé dans de l'eau douce ou dans

Cette composition protège l'âme du matériau de deux façons : d'abord, tant que la couche externe d'aluminium est présente et ininterrompue, elle forme une barrière physique (dont la vitesse de corrosion est faible) qui empêche la corrosion de l'alliage sous-jacent. Ensuite, même si la couche externe est rompue (p. ex. ses bords sont coupés, des trous y ont été pratiqués pour introduire des rivets ou elle est égratignée), elle se corrode de préférence, ce qui protège la couche interne. En ce sens, les alliages alclad se corrodent essentiellement de la même façon que l'acier galvanisé dont la couche externe est en zinc (et se corrode de préférence) et la couche interne, en acier (un métal noble qui est protégé).

Sources : Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

Composés intermétalliques : certains alliages d'aluminium, et particulièrement ceux où l'aluminium est allié à du cuivre (série 2xxx) ou du zinc (série 7xxx), sont susceptibles de corrosion galvanique à l'échelle microscopique à cause des particules intermétalliques qu'ils renferment. Ces composés résultent de l'interaction entre l'aluminium et les éléments d'alliage comme le cuivre, le magnésium, le lithium et le zinc. Comme les composés intermétalliques n'ont pas le même potentiel d'électrode que l'aluminium ou les solutions solides dans lesquelles ils se forment, ils créent des piles de corrosion localisées quand ils précipitent aux joints de grains (p. ex. durant les traitements de vieillissement). Par exemple, la précipitation du composé intermétallique $CuAl_2$ dans les alliages d'aluminium et de cuivre cause une baisse de la teneur en cuivre à proximité des joints de grains. Ces points deviennent alors plus anodiques (et donc plus réactifs) que les particules $CuAl_2$ et se corrodent de préférence, ce qui cause la corrosion intergranulaire du matériau.

Exfoliation : aussi appelée corrosion feuilletante, l'exfoliation est une forme extrême de corrosion galvanique qui se produit surtout dans les alliages d'aluminium corroyés qui contiennent du cuivre [notamment les pièces relativement minces fortement écrouies dont la structure granulaire est étirée (c.-à-d. pièces laminées ou extrudées)]. L'exfoliation est caractérisée par des couches alternantes de métal minces, relativement libres de corrosion, et des couches de corrosion épaisses. Cette attaque se produit habituellement le long des joints de grains et progresse en arborescence fine parallèle à la surface; le délaminage est dû à la dilatation causée par la formation des produits de corrosion.

L'exfoliation gagne en intensité dans les milieux légèrement acides. Les figures 5.4 et 5.5 montrent un exemple de corrosion par exfoliation d'un alliage d'aluminium contenant du cuivre utilisé dans un gant d'une combinaison spatiale.

Ions métalliques en solution : si l'aluminium est exposé à une solution qui contient déjà d'autres ions métalliques dissous, ceux-ci peuvent être réduits et

Figure 5.4. Macrophotographie des accrétions blanches et de l'effritement à la surface de l'aluminium affecté par l'exfoliation. La pièce d'aluminium a été prélevée sur la face intérieure d'un gant d'une combinaison spatiale du programme Gemini (D1973-0835) qui appartient au National Air and Space Museum, Smithsonian Institution. Photo : ICC. [Voir planche couleur p. 89.]

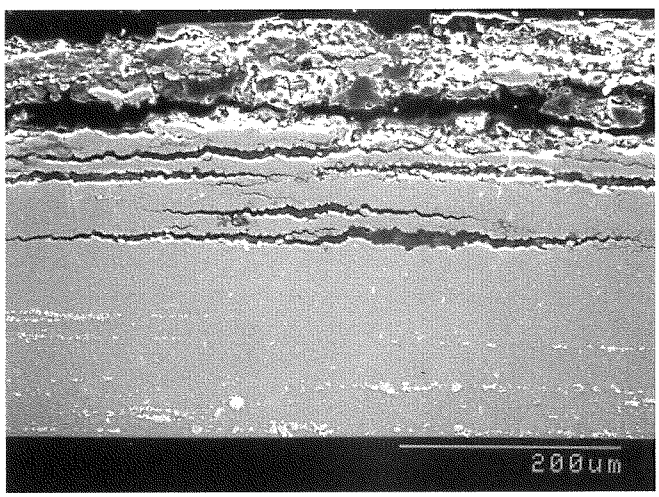

Figure 5.5. Image en électrons rétrodiffusés d'une pièce d'aluminium affectée par l'exfoliation. Les grains brillants sur le métal sont des points riches en cuivre, en manganèse et en fer. La pièce d'aluminium a été prélevée sur la face intérieure d'un gant d'une combinaison spatiale du programme Gemini (D1973-0835) qui appartient au National Air and Space Museum, Smithsonian Institution. Photo : ICC.

6 LE CUIVRE (Cu)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Cu^{1+} (cuivreux) Cu^{2+} (cuivrique)	63,55	8,96	1085	2562	$16,5 \times 10^{-6}$	C00001–C99999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

Rouge pâle ou rose saumon à l'état pur, le cuivre est ductile (il peut être étiré en fils) et malléable (il peut être martelé pour former des feuilles). Il est non magnétique, un excellent conducteur de chaleur et d'électricité (d'où son utilité pour les batteries de cuisine et le filage électrique) et se prête facilement au brasage tendre ou dur, quoique la soudure soit plus complexe et exige un outillage spécialisé. Parce que le cuivre est mou, il est souvent allié à d'autres métaux pour le durcir; ainsi, le laiton est un alliage de cuivre et de zinc, le bronze est un alliage de cuivre et d'étain et le maillechort est un alliage de cuivre, de nickel et de zinc.

Pour plus d'information sur le cuivre, voir les sites Web de la Canadian Copper et Brass Development Association (www.ccbda.org) et de la Copper Development Association (www.copper.org).

Sources : Gettens et Fitzhugh (1993a, 1993b); Kühn (1993); Scott *et al.* (2001); Scott (2002).

ORIGINE

Le cuivre est le seul métal commun qui existe naturellement à l'état métallique. On trouve des dépôts de cuivre sur la plupart des continents (hormis, peut-être, l'Antarctique) et il a été exploité par certaines des civilisations les plus anciennes. D'importants dépôts de cuivre ont été « découverts » au Michigan par le géologue de l'État en 1841, même si les Autochtones de l'Amérique du Nord s'en servaient depuis 5000 avant J.-C. Ce cuivre natif avait été arraché de la roche par un glacier puis transporté par les glaces pour être déposé ailleurs, sous l'effet de la fonte.

Autrefois, il était relativement simple de réduire l'oxyde de cuivre(I) en métal cuivre en ayant recours aux conditions de réduction créées par du monoxyde de carbone et une température d'environ 200 °C. De nos jours, les principaux minerais dont le cuivre est extrait sont des minerais sulfurés (p. ex. bornite, chalcopyrite, covellite, chalcocite). De nombreux pays possèdent actuellement des mines de cuivre; les principaux producteurs sont l'Amérique du Sud (Chili et Pérou) et les États-Unis. Au Canada, qui compte également parmi les grands producteurs de cuivre du monde, le cuivre est exploité principalement en Colombie-Britannique, en Ontario, au Québec et au Manitoba.

Sources : George (1993); McDonnell (2001).

EMPLOI

Le cuivre compte parmi les premiers métaux utilisés par l'être humain — sa première utilisation consignée remonte à environ 8500 avant J.-C. dans la région du monde qui englobe aujourd'hui le nord de l'Iraq. Au fil des époques, on a découvert maintes applications du cuivre.

Les minerais de cuivre ont été utilisés comme pigments pour obtenir des verts (malachite, vert-de-gris neutre) et des bleus (azurite, vert-de-gris basique). Le cuivre en feuilles a été martelé pour obtenir des formes diverses (technique dite du repoussé) et utilisé pour créer des œuvres d'art (p. ex. la statue de la Liberté à New York). On trouve aussi parfois le cuivre comme subjectile des peintures.

Le cuivre a beaucoup servi à la fabrication de pièces de monnaie. De 1953 à 1997, la pièce d'un cent canadienne était frappée de cuivre relativement pur (98 % massique de cuivre, 1,75 % massique de zinc, 0,25 % massique d'autres métaux). De 1997 à 2000, cette même pièce était faite de zinc plaqué cuivre. Aujourd'hui, la pièce d'un cent est en acier

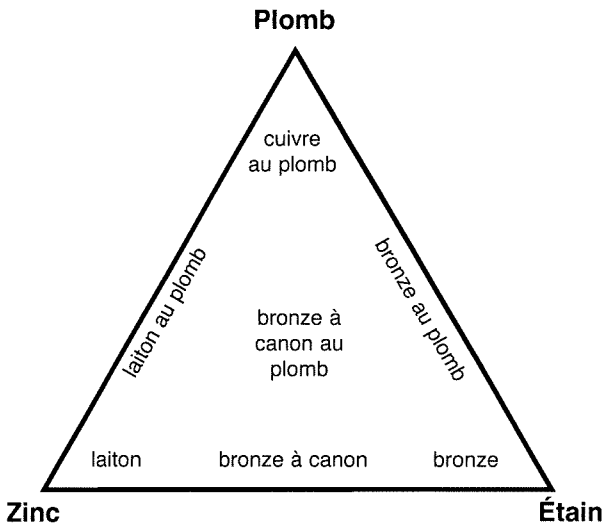

Figure 6.1. Schéma triangulaire du cuivre allié avec du plomb, du zinc ou de l'étain, ou les deux, qui rend compte des noms des alliages de cuivre traditionnels et du rapport général entre ce nom et la composition générale de l'alliage. D'après Bayley (1998).

- le terme « bronze à canon » renvoie aux alliages de cuivre qui contiennent à la fois du zinc et de l'étain.

Certains alliages de laiton, de bronze et de bronze à canon peuvent aussi contenir du plomb (c.-à-d. qu'ils sont « au plomb »), ce métal ayant l'avantage de les rendre plus facile à outiller. Toutefois, vu les inquiétudes croissantes causées par la toxicité du plomb, les alliages modernes sont plus susceptibles de contenir des éléments d'alliage comme le bismuth pour parvenir au même résultat. Comme la solubilité du plomb dans les alliages de cuivre est restreinte au point d'être négligeable, lorsque des alliages de cuivre contiennent du plomb, celui-ci se présente habituellement sous forme de globules microscopiques distincts.

Le cuivre et les alliages de cuivre modernes sont classifiés systématiquement dans le système de numérotation unifiée (UNS) des métaux et alliages. Les alliages corroyés sont numérotés de C10000–C79999 et les alliages coulés, de C80000–C99999.

Sources : Bayley (1998); Copper Development Association (2001); Gayle et Look (1992a); Lambert (1997).

CUIVRE MÉTALLIQUE

Les numéros UNS des alliages de cuivre corroyés et coulés modernes sont fournis dans les tableaux 6.1 et 6.2.

On obtient du cuivre relativement pur grâce aux techniques modernes de réduction par électrolyse. Le cuivre ainsi obtenu est appelé cuivre électrolytique non désoxydé (Cu ETP); sa pureté varie de 99,94 à 99,96 % massique. L'industrie de l'électricité se sert du cuivre de grande pureté en raison de son très grand pouvoir conducteur.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); George (1993).

LAITONS (ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC ET ALLIAGES CONNEXES)

Traditionnellement, les alliages de cuivre et de zinc ont été qualifiés de « laitons ». Leur couleur varie d'un rouge semblable à celui du cuivre pur à un jaune agréable et à l'argent (quand le titre dépasse 45 % massique de zinc). Les Romains préparaient le laiton par cémentation (au moyen de la calamine) et s'en servaient pour couler des pièces de monnaie et des objets décoratifs. Ils mêlaient du minerai de zinc broyé avec du charbon réduit en poudre et des grains de cuivre puis chauffaient le tout dans un creuset fermé à environ 1000 °C. La vapeur de zinc dégagée par ce procédé était diffusée dans le cuivre chauffé et formait le laiton. Ce procédé a été en usage jusqu'au XIX^{e} siècle, lorsqu'il a été remplacé par la fusion conjointe du métal zinc et du métal cuivre.

Sources : Barclay (1992, 1993); Day (1991); Dutrizac et O'Reilly (1984).

TABLEAU 6.1. ALLIAGES DE CUIVRE CORROYÉS

Alliages de cuivre corroyés	Éléments d'alliage	Numéros UNS
cuivres	≥99,3 % mass. de cuivre	C10100–C15815
alliages à fort titre de cuivre	>96 % mass. de cuivre	C16200–C19900

TABLEAU 6.2. ALLIAGES DE CUIVRE COULÉS

Alliages de cuivre coulés	Éléments d'alliage	Numéros UNS
cuivres	≥99,3 % mass. de cuivre	C80100–C81200
alliages à fort titre de cuivre	>94 % mass. de cuivre	C81400–C82800

couleur dorée ont connu une flambée de popularité en Europe au XVIII[e] siècle, comme substitut à l'or, quand le zinc métallique s'est répandu et que la composition de l'alliage était plus facile à maîtriser. Ces alliages servaient à fabriquer des bijoux imitant l'or, des tabatières, des montres et des boutons. Le plus célèbre de ces alliages est le Pinchbeck, inventé en 1725 par l'horloger C. Pinchbeck. Ces laitons couleur or du XVIII[e] siècle sont aussi appelés tombac, or de Mannheim et similor. En 1942 et 1943, le Canada a frappé des pièces de cinq cents dans un alliage dit tombac et titrant 88 % massique de cuivre et 12 % massique de zinc.

Plusieurs noms communs utilisés pour désigner les alliages modernes de cuivre et de zinc sont énumérés ci-dessous.

- Le laiton d'emboutissage (C26000, 70 % massique de cuivre, 30 % massique de zinc) compte parmi les laitons modernes les mieux connus et les plus utilisés. De couleur jaune, il a traditionnellement été utilisé dans l'industrie des munitions pour fabriquer des cartouches. Il est facile à polir, à plaquer et à patiner. En raison de sa teneur en zinc relativement élevée, cet alliage est sensible à la dézincification (c.-à-d. corrosion causant la perte de zinc).

- La quantité de zinc que contient le laiton jaune (p. ex. C27000, 65 % massique de cuivre, 35 % massique de zinc) avoisine la quantité maximale de zinc qui peut être ajoutée au cuivre sans perdre l'alliage à une seule phase (α). Le procédé de fabrication de cet alliage doit être étroitement surveillé pour éviter la formation de la phase β.

- Le métal Muntz (C28000, 60 % massique de cuivre, 40 % massique de zinc, aussi appelé laiton 60/40) porte le nom de G.F. Muntz qui préconisait l'utilisation de cet alliage pour doubler la coque des navires dans les années 1830. Il s'agit d'un alliage biphasé de couleur jaune doré. Le métal Muntz et alliages comparables qui titrent entre 35 et 45 % massique de zinc sont habituellement des alliages biphasés ($\alpha + \beta$), le nombre de phases étant fonction du traitement thermique.

Les laitons au plomb sont des alliages de cuivre et de zinc qui contiennent une faible quantité (quelques pourcentages massiques) de plomb. L'emploi des laitons au plomb s'est répandu au milieu du XIX[e] siècle lorsqu'il est devenu évident que ces alliages se travaillaient beaucoup plus facilement que les laitons communs.

Les laitons à l'étain sont des alliages de cuivre et de zinc (qui typiquement titrent plus de 15 % massique de zinc) auxquels on ajoute environ 1 % massique d'étain. Ces laitons à l'étain sont nettement plus résistants à la dézincification (c.-à-d. la perte de zinc) que les mêmes alliages qui ne contiennent pas d'étain. Deux laitons à l'étain en particulier ont beaucoup servi aux applications en eau de mer jusqu'à la Seconde Guerre mondiale (époque où des alliages supérieurs ont été mis au point) : le laiton amirauté, résultant de l'ajout de 1 % massique d'étain au laiton d'emboutissage (70 % massique de cuivre, 30 % massique de zinc) et le laiton naval, obtenu en ajoutant 1 % massique d'étain au métal Muntz (60 % massique de cuivre, 40 % massique de zinc). De nos jours, la résistance à la corrosion des laitons à l'étain peut être rehaussée par l'ajout de quantités minimes (typiquement 0,05 à 0,1 % massique) d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore (p. ex. C44300, C44400, C44500).

Sources : Breedis et Caron (1993); Child (1988); Copper Development Association (2001); Sequeira (2000); Temple (1985); Thornton (2000); Zahner (1995b).

Laitons coulés : les divers laitons coulés modernes sont fournis dans le tableau 6.5.

L'alliage C83600 (85 % massique de cuivre, 5 % massique d'étain,

TABLEAU 6.5. LAITONS COULÉS

Laitons coulés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
laitons rouges et laitons rouges au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de zinc et alliages de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb	C83300–C83810
laitons semi-rouges et laitons semi-rouges au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de zinc et alliages de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb	C84200–C84800
laitons jaunes et laitons jaunes au plomb	alliages de cuivre et de zinc et alliages de cuivre, de zinc et de plomb	C85200–C85800
laitons jaunes haute résistance et laitons jaunes au plomb haute résistance	alliages de bronze et de manganèse et alliages de bronze, de manganèse et de plomb	C86100–C86800
bronzes au silicium et laitons au silicium	alliages de bronze et de silicium	C87300–C87900

on parle de brasage tendre.) Un joint de brasage fort est habituellement plus solide et plus stable qu'un joint de brasage tendre. Le cuivre et ses alliages se prêtent aisément au brasage fort, habituellement avec des alliages de brasage à base de cuivre. Comme dans le cas du brasage tendre, le brasage fort s'effectue à une température supérieure au point de fusion de l'alliage de brasage fort (métal d'appoint) et inférieure à celle de l'alliage des pièces à réunir. Le métal d'appoint ou de brasage fort est placé sur les surfaces à joindre ou près de celles-ci et prend la forme d'une bande, d'un fil ou d'une poudre. Sous l'effet de la chaleur, le métal d'appoint fond, remplit le creux (par action capillaire) et forme une liaison métallurgique entre les surfaces à réunir. Ces surfaces doivent être nettoyées avant d'être brasées et pendant le brasage, il faut se servir de flux pour empêcher l'oxydation des métaux.

Les bronzes d'aluminium sont formés de cuivre allié à entre 2 de 15 % massique d'aluminium. Ils présentent une bonne résistance à la corrosion en raison de la formation d'une couche superficielle adhérente d'oxyde d'aluminium qui stoppe l'oxydation. Cette pellicule rend ces alliages plus résistants à la corrosion, par rapport à d'autres alliages de cuivre, dans l'eau de mer. L'alliage de bronze d'aluminium C61550 est d'une couleur qui rappelle celle de l'or. La pièce de deux dollars canadienne, lancée en 1996, contient un noyau central en bronze d'aluminium (92 % massique de cuivre, 6 % massique d'aluminium, 2 % massique de nickel) tandis que le pourtour est en nickel.

Les bronzes au silicium sont en cuivre allié avec jusqu'à 4 % massique de silicium. Ces alliages sont très résistants et peuvent être utilisés à l'extérieur à des fins architecturales. Ainsi, les feuilles et plaques de l'alliage C65500 sont particulièrement recherchées parce qu'elles peuvent être écrouies sans devenir cassantes.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); Sequeira (2000); Zahner (1995b).

TABLEAU 6.6. BRONZES FORGÉS

Bronzes forgés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
bronzes phosphoreux	alliages de cuivre, d'étain et de phosphore	C50100–C52480
bronzes phosphoreux au plomb	alliages de cuivre, d'étain, de plomb et de phosphore	C53400–C55284
alliages de brasage	alliages de cuivre et de phosphore et alliages de cuivre, d'argent et de phosphore	C55180–C55284
—	alliages de cuivre, d'argent et de zinc	C56000
bronzes d'aluminium	alliages de cuivre et d'aluminium	C60800–C64210
bronzes au silicium	alliages de cuivre et de silicium	C64700–C66100
—	autres alliages de cuivre et de zinc	C66200–C69710

TABLEAU 6.7. BRONZES COULÉS

Bronzes coulés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
bronzes à l'étain	alliages de cuivre et d'étain	C90200–C91700
bronzes à l'étain au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de plomb	C92200–C92900
bronzes à l'étain à fort titre de plomb	alliages de cuivre, d'étain et de plomb	C93100–C94500
bronzes à l'étain et au nickel	alliages de cuivre, d'étain et de nickel	C94700–C94900
bronzes d'aluminium	alliages de cuivre, d'aluminium et de fer et alliages de cuivre, d'aluminium, de fer et de nickel	C95200–C95900

Bronzes coulés : les numéros UNS de divers bronzes coulés modernes sont fournis dans le tableau 6.7.

Les bronzes coulés modernes servent à couler des statues (p. ex. C93200, 83 % massique de cuivre, 7 % massique d'étain, 7 % massique de plomb, 3 % massique de zinc) et pour fabriquer des roulements (p. ex. C93700, 80 % massique de cuivre, 10 % massique d'étain, 10 % massique de plomb).

Les alliages de cuivre qui contiennent de l'étain et du zinc sont souvent appelés bronze à canon (traditionnellement, ces alliages servaient de métal jaune pour couler les canons, d'où le nom). Le bronze à canon amirauté était l'alliage de rigueur pour les pompes et parties de valve dans l'usage maritime, et il existe encore aujourd'hui à titre d'alliage de bronze à canon moderne (p. ex. C90500, 88 % massique de cuivre, 10 % massique d'étain, 2 % massique

l'industrie des pâtes et papiers, les huiles de chauffage à base de charbon et d'autres matériaux (certaines peintures et argiles à modeler). Même les objets contaminés par des composés sulfureux réduits (comme ceux découverts dans des milieux anaérobies) peuvent dégager des gaz qui causent la ternissure (p. ex. s'ils sont placés dans une vitrine ou une réserve avec des métaux susceptibles).

CAOUTCHOUC NATUREL

Le caoutchouc naturel est une substance élastique que l'on trouve dans les matières élastiques (p. ex. parties de vêtements, pneus) et dans les caoutchoucs durcis (p. ex. ébonite, vulcanite). Le caoutchouc naturel est obtenu en chauffant le latex extrait d'une plante tropicale avec du soufre pour le solidifier (procédé découvert par C. Goodyear en 1839, et appelé vulcanisation). Les caoutchoucs durcis entrent dans la composition des bois (instruments de musique), des téléphones, des gramophones et d'une foule d'autres biens manufacturés. L'ébonite et la vulcanite sont de bons isolateurs de l'électricité et sont souvent associés aux alliages de cuivre dans les instruments scientifiques anciens et dans les collections d'objets de télégraphie et de radio.

Le caoutchouc durci se détériore quand il est exposé à l'air, à l'humidité et à la lumière parce que son composant sulfureux (la concentration de soufre est plus élevée dans les caoutchoucs durcis que dans les matériaux plus élastiques) s'oxyde en acide sulfurique. On a constaté la présence de gouttes de liquide acide (pH 1–2) sur des surfaces en ébonite en état de détérioration; ce liquide provient soit de l'acide sulfurique (H_2SO_4, qui est hygroscopique même quand le taux d'HR est faible) ou d'autres sels de sulfate hygroscopiques. S'ils sont en contact direct avec des alliages de cuivre (comme c'est souvent le cas, voir ci-dessus), ces produits de détérioration peuvent causer la corrosion de l'alliage de cuivre. Divers sulfates de cuivre et de zinc ont été identifiés sur des alliages de cuivre en présence d'ébonite instable. Parmi les produits de corrosion identifiés, citons la chalcanthite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), la gunningite ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) et le sulfate d'ammonium et de zinc hydraté ($(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). On a aussi observé des cristaux blancs de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) sur les surfaces en ébonite. Ils sont probablement formés par la réaction de l'acide sulfurique avec les ions ammonium (NH_4^+) qui se trouvent dans la poussière.

Sources : Bacon (1988); Hatchfield (2002); Lobnig *et al.* (1993); Sirois (1995); Williams (1982, 1988, 1997).

CORROSION PAR LES IONS CHLORURE

Les ions chlorure contribuent à maints problèmes de corrosion des objets de musée, particulièrement ceux qui sont d'origine archéologique. Les ions s'accumulent à l'intérieur et à l'extérieur des métaux archéologiques pendant qu'ils sont enfouis dans le sol et peuvent causer bien des problèmes pour le fer (p. ex. effrittement, écaillures, exsudation, formation d'akaganéite) et les alliages de cuivre (maladie du bronze) une fois ceux-ci mis au jour. Ils jouent un rôle important dans les piqûres qui défigurent les alliages d'aluminium exposés à l'extérieur (où des chlorures peuvent provenir des sels de déglaçage). (Des précisions sur les caractéristiques des ions chlorure et de la corrosion sont fournies dans les divers chapitres consacrés aux métaux individuels.) La contamination aux chlorures peut aussi provenir des matériaux qui sont en contact direct avec les objets métalliques ou dans leur voisinage immédiat.

Le chlorure de sodium (NaCl) est un des principaux composants de la sueur humaine et peut donc être transmis à un objet de métal qui est manipulé à mains nues. La réaction entre le chlorure de sodium et le métal (particulièrement dans le cas d'une surface polie) peut laisser des traces de doigt ou d'autres taches indésirables sur les objets.

Certains flux de brasage modernes contiennent du chlorure de zinc ($ZnCl_2 \cdot xH_2O$) qui est fortement hygroscopique (capable de capter l'humidité ambiante à des taux d'HR d'environ 10 %). Parce que l'humidité favorise la corrosion, il est mal avisé de laisser des résidus de flux sur un métal après l'avoir brasé.

Les ions chlorure peuvent aussi provenir des matières plastiques, dont certaines dégagent des acides chlorés avec le temps. Ainsi, l'acide chlorhydrique est un des produits de la dégradation des matières plastiques, des joints d'étanchéité, des tuyaux, des adhésifs, etc., qui sont fabriqués avec des polymères chlorés comme le poly(chlorure de vinylidène), le poly(chlorure de vinyle) (p. ex. certains tuyaux en Tygon) ou les caoutchoucs chlorés (p. ex. le polychloroprène que contient le néoprène). L'essai Beilstein permet d'identifier les matières organiques chlorées : un fil de cuivre chauffé à la flamme avec la substance organique vire au vert en présence de chlore (Institut canadien de conservation, 1993). [Avec le temps, les matières plastiques peuvent aussi dégager des acides non

chlorés nuisibles; ainsi, l'acide phtalique peut résulter de l'hydrolyse des plastifiants aux esters de l'acide phtalique présents dans le poly(chlorure de vinyle).]

Sources : Bailey et Zaccardi (1983); Hatchfield (2002); Institut canadien de conservation (1993); Lind (1972); Nagy (1999); Richardson et Malthus (1955); Shashoua (2001); Williams (2002).

CORROSION PAR LES OXYDES D'AZOTE

Au contact de l'air humide, les oxydes d'azote (NO_x) gazeux forment de l'acide nitrique (HNO_3) qui provoque la corrosion de bien des métaux. Le nitrate de cellulose (aussi appelé celluloïd et nitrocellulose) est une source commune d'oxydes d'azote gazeux; il dégage des gaz comme le NO et le NO_2 lorsqu'il se dégrade. Des produits de corrosion contenant du nitrate ont été relevés sur le cuivre, le fer et le zinc placés très près d'objets contenant du nitrate de cellulose. Ainsi, des produits de corrosion verts (nitrate de cuivre) ont été observés sur un collier de métal (fait d'un alliage d'argent et de cuivre) garni de perles en nitrate de cellulose (Lee et Thickett, 1996c); on a trouvé du nitrate de fer(III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$) brun dans des produits de corrosion recueillis dans un tiroir de métal d'un laboratoire de l'Institut canadien de conservation, tiroir dans lequel des échantillons de nitrate de cellulose avaient été rangés (Corbeil et Moffatt, 1996); enfin, du nitrate de zinc a été trouvé dans un échantillon de corrosion provenant d'une boucle de ceinture faite de zinc et de celluloïd (Wypyski, 1990).

Les vernis (p. ex. Agateen, Frigiline), les adhésifs (p. ex. la colle H.M.G.), les pellicules photographiques et des objets solides (p. ex. peignes, sacs à main, éventails) qui veulent imiter des matériaux naturels comme l'ivoire, l'écaille de tortue et la corne peuvent aussi contenir du nitrate de cellulose. Un simple essai ponctuel (Williams, 1994a) permet de confirmer facilement la présence du nitrate de cellulose; le réactif contient de la diphénylamine dans de l'acide sulfurique concentré et vire au bleu foncé en présence de nitrate de cellulose. De même, la présence d'acides forts dus aux fortes concentrations d'oxydes d'azote dans un milieu fermé peut être révélée par des témoins comme le rouge de crésol ou le pourpre de crésol (Fenn, 1995).

Sources : Corbeil et Moffatt (1996); Fenn (1995); Hatchfield (2002); Lee et Thickett (1996c); Lewis (2002); Williams (1994a, 1994b); Wypyski (1990).

DÉGRADATION DES MATIÈRES ORGANIQUES PAR LES IONS MÉTALLIQUES

Parfois, les conséquences nuisibles de la corrosion dépassent l'effet immédiat de celle-ci sur le métal. En effet, on a observé que certains ions métalliques de transition, comme les ions cuivre et fer, accélèrent (c.-à-d. catalysent) la décomposition des matières organiques polymères naturelles comme la cellulose et les protéines. [La cellulose est le principal composant organique du papier, du bois, du coton et du lin; les protéines (p. ex. collagène, kératine) se trouvent dans des substances comme la soie, la laine, le cuir, le parchemin et les peaux.] Par exemple, le bois se détériore souvent à proximité de clous ou d'attaches en fer après exposition à des conditions de forte humidité. Les rousseurs, caractéristiques de la détérioration du papier (altération de la couleur qui se manifeste par des taches jaunes, brunes ou rouge brunâtre), contiennent des impuretés de fer ou de cuivre en fortes concentrations. Le parchemin et le papier sont attaqués (p. ex. altération de la couleur, perte du substrat, perforation) aux points où se trouvent des pigments de cuivre ou d'encre ferro-gallique ou des sels de fer résiduels (p. ex. platinotypes). Les peaux et le cuir sont susceptibles d'oxydation catalysée (détérioration caractérisée par une perte de solidité et de souplesse; les fibres deviennent pulvérulentes) causée par les colorants ou les tournants qui contiennent des ions métalliques de transition (p. ex. Cu^{2+}, Fe^{2+}) ou par les pièces métalliques fixées aux objets. De même, les soies chargées (entre la fin du XIX^{e} siècle et environ 1950, les soies étaient chargées avec des sels métalliques pour en augmenter le poids ou pour compenser la perte de masse survenue durant le traitement) font l'objet d'une dégradation accélérée causée par les sels métalliques; elles se fragilisent et risquent alors de se déchirer ou de se rompre facilement pendant la manipulation.

Lorsque les polymères organiques se dégradent, la chaîne polymère raccourcit habituellement (c.-à-d. qu'il y a réduction du degré de polymérisation) et le matériau (p. ex. papier, soie, cuir) devient fragile, cassant et susceptible d'être facilement endommagé. Ce procédé de dégradation fait intervenir à la fois l'hydrolyse et l'oxydation : l'hydrolyse est la réaction du polymère avec l'eau, et cette réaction accélère si l'eau est acide ou alcaline; l'oxydation est la réaction du polymère avec les oxydants (p. ex. oxygène, peroxyde d'hydrogène, radicaux libres). C'est la vitesse de cette réaction d'oxydation qui peut être accélérée par la présence d'ions métalliques de transition quand le milieu est humide.

Dans des conditions humides et acides, les métaux de transition (soit à l'état métallique, soit dans des composés métalliques) se dissolvent en ions. Ces ions métalliques de transition interviennent dans des réactions avec l'oxygène moléculaire et des molécules organiques pour produire des radicaux libres (p. ex. HO•, HO_2•, R•, RO_2• où R est une molécule organique) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces derniers réagissent avec les polymères organiques et ont comme effet d'en accélérer la dégradation. En particulier, on pense que la formation du radical libre hydroxyle HO• par la réaction des ions Fe^{2+} avec le peroxyde d'hydrogène (soit la réaction de Fenton, $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^-$) a une incidence importante sur la dégradation (c.-à-d. l'oxydation) des polymères parce que le radical libre hydroxyle est un oxydant puissant.

L'exemple classique de la dégradation des matières organiques par les ions métalliques de transition est celui du papier sur lequel on a écrit ou dessiné avec des encres ferro-galliques. Ces encres sont le produit du mélange de solutions aqueuses de sulfate de fer(II) ($FeSO_4$) et d'extraits de noix de galle qui contiennent du tanin et elles peuvent être relativement acides (p. ex. avec un pH de 2–3,7). Elles prennent leur couleur bleu foncé noirâtre quand elles sont exposées à l'air [les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} qui réagissent avec les tanins et précipitent pour former des de tannates de fer(III) noirs]. Avec le temps, le noir de l'encre pâlit et le papier qui en est le substrat présente des signes de détérioration, par exemple des lignes brouillées, des trous et, éventuellement, des pertes. On pense que les ions Fe^{2+} ont une incidence importante sur cette dégradation en raison de la réaction de Fenton, qui libère des ions Fe^{3+} et de puissants radicaux libres hydroxyles qui attaquent et détruisent la cellulose que contient le papier. À mesure que la cellulose se décompose, certains des produits organiques de cette décomposition peuvent réduire les ions Fe^{3+} à des ions Fe^{2+}, ce qui permet à la réaction de Fenton—et donc à la dégradation de la cellulose—de se poursuivre. Cette nouvelle libération d'ions Fe^{2+} est si efficace que les vieux manuscrits à l'encre ferro-gallique peuvent encore en contenir des quantités importantes. Leur présence peut être confirmée avec un papier réactif témoin dont la couleur n'est pas soluble (mis au point par H. Neevel de l'Institut néerlandais du patrimoine culturel) qui vire au magenta en présence d'ions Fe^{2+} (voir www.preservationequipment.com pour plus d'information sur cet essai offert en vente libre).

Sources : Banik (1997); Banik *et al.* (1982); Bicchieri et Pepa (1996); Daniels et Leese (1995); Deasy (1967); Dignard et Gordon (1999); Emery et Schroeder (1974); Gent et Rees (1994); Graf *et al.* (1984); Mairinger *et al.* (1980); Miller et Reagan (1989); Neevel (1995); Reissland (1999); Scott (2002); Scott *et al.* (2001); Tang (1978); Williams *et al.* (1977).

ANNEXE 3 : ESSAIS DE DÉPISTAGE DE MATÉRIAUX NUISIBLES

Comme l'indiquent les exemples qui précèdent, maints matériaux risquent de causer la corrosion des métaux. Pour parer au problème, il est important de détecter la présence des matériaux nuisibles. Il existe divers essais à cette fin.

ESSAI DE CORROSION ACCÉLÉRÉE (« ESSAI ODDY ») POUR LE DÉPISTAGE DES MATÉRIAUX NUISIBLES

Les essais de corrosion accélérée peuvent servir à mettre en évidence des matériaux qui pourraient être nuisibles. Souvent appelés « essais Oddy » (pour A. Oddy qui en a le premier publié une description), ils se sont avérés simples, relativement rapides et plus concluants pour le dépistage de matériaux dont l'utilisation peut être contre-indiquée dans les expositions ou les réserves des musées. Les essais de corrosion accélérée font emploi de cuivre, de plomb et d'argent pour identifier les matériaux (p. ex. polymères, mousses, joints d'étanchéité, tuyaux, adhésifs, tissus) qui pourraient endommager les objets de musée. Pour effectuer l'essai, on place un échantillon du matériau que l'on veut éprouver avec de l'eau dans trois récipients séparés. On ajoute une mince bande de cuivre (à haute pureté, soit au moins 99 % massique de cuivre, mesurant environ 0,1 mm d'épaisseur) au contenu du premier récipient, une mince bande de plomb au deuxième et une mince bande d'argent au troisième. Les récipients sont ensuite chauffés à 60 °C pendant 28 jours. Si l'une des minces bandes de métal est affectée (c.-à-d. ternie ou corrodée), on déconseille d'utiliser le matériau.

Sources : Bamberger *et al.* (1999); Green et Thickett (1995); Lee et Thickett (1996a); Oddy (1973, 1975); Williams (2002).

ESSAI DE DÉPISTAGE DES COMPOSÉS SULFUREUX RÉDUITS

Un simple essai ponctuel peut servir à identifier les matériaux qui risquent de dégager des gaz sulfureux réduits (p. ex. le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbonyle). [Remarque : parce que les agents chimiques qui servent à effectuer cet essai peuvent être dangereux (l'azoture de sodium, en particulier,

est toxique et peut exploser quand on la chauffe), il faut systématiquement en lire les fiches signalétiques pour obtenir des renseignements sur la santé et la sécurité avant d'effectuer un essai.] Pour effectuer l'essai, on place une petite quantité du matériau visé sur une lame de microscope et on la recouvre d'une lamelle. On ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution aqueuse contenant de l'iodure de potassium (KI), de l'iode (I_2) et de l'azoture de sodium (NaN_3) de sorte que le liquide est attiré sous la lamelle et mouille l'échantillon (les sources fournies en fin de section précisent les concentrations exactes et contiennent des instructions plus détaillées). La présence de composés sulfurés réduits [p. ex. sulfures inorganiques, thiocétones organiques (R=S, où R est une chaîne organique), thiols R-SH)] est révélée par la formation de bulles d'azote (N_2). Ces bulles sont le produit de la réaction suivante, qui est catalysée par le soufre réduit.

$$2Na^+ + 2N_3^- + I_2(g) \rightarrow 3N_2(g) + 2Na^+ + 2I^-$$

Il est possible d'observer cette réaction en faisant l'essai avec un échantillon de cheveux ou des fibres provenant d'un chandail de laine (les protéines présentes dans les cheveux ou dans la laine contiennent du soufre réduit). L'exécution d'un premier essai avec des cheveux ou de la laine permet aussi de vérifier si la solution d'azoture est encore bonne.

Sources : Daniels et Ward (1982); Lee et Thickett (1996b).

ESSAI DE DÉPISTAGE DES IONS CHLORURE EN SOLUTION

On peut se servir d'un essai qualitatif à base de nitrate d'argent ($AgNO_3$) pour confirmer la présence d'ions chlorure (Cl^-) dans les solutions aqueuses. Cet essai est simple et rapide : il suffit d'ajouter du nitrate d'argent dilué (p. ex. 0,2 *M*) à un échantillon de la solution d'essai. Si des ions chlorure sont présents, il se forme un précipité blanc opaque de chlorure d'argent (AgCl).

$$Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightarrow AgCl(s) + NO_3^-$$

Remarque : cet essai ne fonctionne que si la solution est acide. Par conséquent, il faut commencer par acidifier les solutions d'essai en y ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3). Dans une solution alcaline, il se forme un précipité brun d'oxyde d'argent (Ag_2O) quand on ajoute l'$AgNO_3$.

Cet essai est souvent utilisé pour contrôler la présence d'ions chlorure dans les solutions servant au traitement du fer ancien. Il est sensible aux faibles concentrations d'ions Cl^- : le précipité blanc opaque est clairement visible à des concentrations de Cl^- de l'ordre de 5 ppm (5 mg L^{-1}). Si une mesure plus exacte de la concentration d'ions Cl^- dissous est nécessaire, il existe des méthodes quantitatives basées sur l'emploi d'électrodes sélectives indicatrices d'ions.

Sources : Odegaard *et al.* (2000); Selwyn (2001); Semczak (1977).

4 INTRODUCTION AUX MÉTAUX

Les chapitres suivants sont consacrés aux alliages et aux propriétés de corrosion des neuf métaux qui se retrouvent le plus souvent dans les collections de musées, à savoir :

- l'aluminium;
- le cuivre;
- l'or;
- le fer;
- le plomb;
- le nickel;
- l'argent;
- l'étain;
- le zinc.

PROPRIÉTÉS

Chaque chapitre débute par un tableau qui rend compte des propriétés du métal en question, suivi d'une description générale du métal.

- Numéro d'oxydation principal
- Masse atomique (g mol^{-1})
- Densité à 20 °C (g cm^{-3})
- Point de fusion (°C)
- Point d'ébullition (°C)
- Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)
- Intervalle UNS* pour les alliages

*UNS = Unified Numbering System, un système de numérotation des métaux élaboré aux États-Unis.

Source : CRC Press (1998).

DILATATION LINÉIQUE

Les métaux réagissent aux fluctuations de température soit par dilatation, soit par contraction — phénomène dont l'importance devient manifeste à chaque fois qu'un métal se trouve en contact étroit avec d'autres matériaux. En effet, si l'on ne prévoit pas de jeu pour admettre ces variations de taille, l'objet se trouve soumis à des contraintes graves à chaque fois qu'il se produit une fluctuation de température.

La formule suivante rend compte du changement de la longueur d'une pièce de métal (ΔL) en réaction à une fluctuation de la température (ΔT) :

$$\Delta L = \alpha \, \Delta T \, L$$

où α correspond au coefficient de dilatation linéique.

Par exemple, on sait que le coefficient de dilatation linéique du plomb est de 28,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$. Par conséquent, si une barre de plomb mesurant 1 mètre de longueur (L) à 20 °C est chauffée à 30 °C (c.-à-d. ΔT = 10 °C), le changement de longueur de la barre (ΔL) est égal à $\alpha \, \Delta T \, L$ = (28,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$) x (10 °C) x (1 m) = 2,9 x 10^{-4} mètre. Autrement dit, la barre qui mesure 1 mètre de longueur à 20 °C mesure 1,00029 mètre à 30 °C, sous l'effet de la dilatation.

PRODUITS DE CORROSION

On trouve dans la plupart des chapitres un tableau qui contient de l'information sur les produits de corrosion les plus communs du métal visé. Le nom chimique, la formule chimique, le nom du minéral et la couleur sont fournis pour chaque composé. (Remarque : les couleurs sont approximatives et ne sont fournies qu'à titre indicatif. En effet, la couleur exacte des produits de corrosion varie selon la taille et la forme des particules et la nature des contaminants présents, le cas échéant. Par exemple, certains produits de corrosion peuvent être transparents et pratiquement incolores quand ils sont formés de gros cristaux, mais semblent blancs ou d'une autre couleur quand ils sont formés de petites particules. De même, la couleur des produits de corrosion peut changer si ceux-ci sont tachés par des contaminants de couleur présents en quantités infimes.) La Mineralogy Database (www.webmineral.com) contient des précisions sur les minéraux, y compris une « trame sonore » pour la prononciation. La base de données «Tous les minéraux de la Terre» (http://euromin.w3sites.net/mineraux/accueil.html) offre des données sur les propriétés chimiques, physiques, optiques, cristallographiques, etc.

DIAGRAMMES DE PHASES

Des diagrammes de phases (d'après ASM International 1992) sont fournis dans tous les chapitres pour les alliages visés. Dans tous les cas, l'échelle du haut correspond à la quantité de l'élément exprimée en pourcentage atomique et l'échelle du bas, à sa quantité exprimée en pourcentage massique. Le site Web de l'Interactive Learning Centre de l'Université de Southampton (R.-U.) contient un complément d'information sur les diagrammes de phases (www.soton.ac.uk/~pasr1/index.htm).

Pour préciser les notions de pourcentage atomique et de pourcentage massique, et leur relation, songeons à un mélange de deux éléments. Le premier élément a une masse atomique de x, un pourcentage massique de w_x et un pourcentage atomique de a_x; le second a une masse atomique de y, un pourcentage massique de w_y et un pourcentage atomique a_y.

Le rapport entre les pourcentages atomique et massique de chacun des deux éléments individuels est le suivant :

$$a_x = \frac{100}{1 + (x/y)[(100/w_x)-1]}$$

$$w_x = \frac{100}{1 + (x/y)[(100/a_x)-1]}$$

Le rapport entre les pourcentages atomique et massique des deux éléments est le suivant :

$$w_y = 100 - w_x$$

$$a_y = 100 - a_x$$

TABLEAU 4.1. SYMBOLES GRECS

Nom	Lettre grecque (minuscule)	Lettre grecque (majuscule)
alpha	α	A
bêta	β	B
gamma	γ	Γ
delta	δ	Δ
epsilon	ε	E
zêta	ζ	Z
êta	η	H
thêta	θ	Θ

Tous les diagrammes de phases qui figurent dans les prochains chapitres sont annotés de la même façon :

- la phase liquide est simplement dite « liquide » quand elle est l'unique phase et « L » si elle existe avec une phase solide dans une zone à deux phases;
- les zones caractérisées par une seule phase solide sont marquées par un symbole correspondant à la phase en question : il s'agit souvent d'une lettre de l'alphabet grec (les lettres utilisées figurent dans le tableau 4.1);
- les zones caractérisées par la coexistence de deux phases solides sont marquées par les symboles correspondant aux deux phases;
- les transitions magnétiques et limites incertaines sont représentées par des lignes pointillées.

Sources : ASM International (1992); Scott (1991); Wanhill (2001).

ÉQUATIONS

Dans bien des cas, les réactions chimiques sont présentées sous forme d'équation. Dans ces équations, la phase de chaque formule chimique est marquée comme solide (s), liquide (l) (sauf si le liquide en question est de l'eau, auquel cas seule la formule H_2O est utilisée) ou gazeuse (g). Quand l'espèce chimique est sous forme ionique et qu'une charge est précisée (p. ex. Cl^- or H^+), on suppose qu'elle est dissoute dans un liquide.

TOXICITÉ

La toxicité des métaux auxquels le présent ouvrage est consacré varie de relativement inoffensive (p. ex. le fer) à très toxique (p. ex. le plomb). Une mention de toxicité est fournie en fin de chapitre pour quelques métaux. Les dangers associés à divers matériaux qui interviennent en restauration sont détaillés dans Rossol (2002) [excellente source qui est fortement recommandée].

Source : Rossol (2002).

5 L'ALUMINIUM (Al)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Al^{3+} (aluminique)	26,98	2,70	660	2519	$23,1 \times 10^{-6}$	A00001–A99999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

L'aluminium pur est un métal d'un blanc argenté fortement réflecteur qui est léger et qui peut facilement être façonné, usiné et coulé. Il n'est pas magnétique, mais est un puissant conducteur de chaleur et d'électricité. Ses produits de corrosion sont incolores ou blancs et forment une couche d'oxyde passivante protectrice qui empêche la corrosion de progresser et donc protège l'aluminium. Comme l'aluminium pur est mou et peu résistant, on y ajoute de petites quantités d'autres éléments pour obtenir des alliages plus durs et plus résistants que le métal seul.

Pour plus d'information sur l'aluminium, voir les sources citées et le site Web de l'Aluminum Association (www.aluminum.org).

Sources : Aluminum Association (1983); Ghali (2000); Zahner (1995a).

ORIGINE

L'aluminium n'existe pas naturellement à l'état pur, mais plutôt sous forme d'oxyde mêlé à d'autres minéraux dans un minerai. La bauxite est le principal minerai source d'aluminium, celui-ci s'y trouvant principalement dans les minéraux gibbsite et boehmite.

C'est en 1807 que la première extraction de l'aluminium a été tentée, lorsque sir H. Davy a essayé, d'ailleurs sans y parvenir, d'isoler un nouveau métal qu'il appelait « alumium ». C'est cependant H.C. Oersted qui est parvenu à isoler de l'aluminium impur en 1825. Enfin, en 1827, F. Wohler a isolé de l'aluminium pur. L'emploi de l'aluminium ne s'est toutefois pas répandu avant 1886, lorsque C.M. Hall et P.L.T. Héroult ont indépendamment découvert un procédé électrolytique qui simplifie la production de l'aluminium et en augmente la rentabilité (de nos jours, ce procédé est dit de Hall-Héroult, indiquant qu'il s'agit d'une découverte conjointe). Maints alliages d'aluminium ont été mis au point entre 1914 et 1918, en raison du besoin croissant de matériaux légers et résistants pendant la Première Guerre mondiale.

Le Canada (grand producteur de l'hydro-électricité qui est nécessaire pour réduire l'oxyde d'aluminium en métal aluminium) est un grand producteur d'aluminium.

De nos jours, il est aussi facile de recycler l'aluminium; la refonte des déchets d'aluminium consomme seulement 5 % de l'énergie qui est requise pour extraire l'aluminium de son minerai.

Sources : Hammond (1998); Kelley (1995).

EMPLOI

L'obélisque de Washington est un bel exemple de l'emploi précoce de l'aluminium (sa calotte en aluminium, en forme de pyramide, a été coulée à grands frais en 1884), tout comme la statue coulée d'*Éros* qui décore le Shaftesbury Memorial de Piccadilly Circus, à Londres (dévoilée en 1893). De nos jours, l'aluminium a maints emplois, notamment les pièces d'aéronefs et d'automobiles, les parements extérieurs, toitures et ouvrages métalliques décoratifs dans les bâtiments modernes, les boîtes de conserve et même la monnaie. Buckminster Fuller a fait emploi d'aluminium dans la construction de sa Dymaxion House, maison prototype pour des habitations abordables produites en masse (qui n'ont d'ailleurs pas trouvé preneurs).

Sources : Aluminum Association (1983); Gayle et Look (1992); Krause et Mishler (1991); Waite (1992); Zahner (1995a).

ALLIAGES ET PLACAGE

Divers éléments peuvent être ajoutés à l'aluminium en petites quantités pour créer des alliages ayant des propriétés particulières, par exemple qui sont plus résistants ou plus durs, qui se prêtent mieux à la coulée ou qui sont plus résistants à la corrosion. Certains éléments d'alliage (p. ex. le manganèse, le cuivre, le zinc) rendent l'aluminium plus résistant du point de vue mécanique tandis que d'autres (p. ex. le magnésium, le silicium) augmentent sa résistance à la corrosion. L'industrie de l'aluminium distingue deux catégories d'alliages d'aluminium, selon le mode de formation employé :

- les alliages d'aluminium corroyés — qui sont conçus pour être mis en forme en employant une foule de procédés différents (p. ex. tirage en feuilles, plaques, papier, extrusion, barres, fils, etc.)
- les alliages d'aluminium coulés — qui sont conçus spécialement pour la coulée.

L'Aluminum Association (AA) a attribué un numéro AA unique (et un numéro UNS correspondant) aux alliages d'aluminium corroyés et coulés qui existent sur le marché. La désignation est fonction de la composition de l'alliage : le premier chiffre du numéro AA est régi par les principaux éléments d'alliage, comme l'indiquent les tableaux 5.1 et 5.2. (Les *x* correspondent à des chiffres entre 0 et 9.) Par exemple, la désignation AA 7075 (UNS A97075) a été attribuée à un alliage d'aluminium et de zinc corroyé qui compte parmi les plus résistants des alliages d'aluminium actuellement en usage.

ALLIAGES D'ALUMINIUM CORROYÉS

Certains alliages d'aluminium corroyés communs sont énumérés dans le tableau 5.1, qui donne également leur désignation de série selon l'Aluminum Association (AA) et leur numéro UNS.

Les alliages d'aluminium corroyés sont utilisés dans la construction de bâtiments (p. ex. toitures, couvertures extérieures, solins) et pour les boîtes de conserve en aluminium.

Sources : ASM International (1992); Cayless (1990); Doyle (1985); Duncan (1988); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); King (1985); Staley (1989); Young (1985); Zahner (1995a).

TABLEAU 5.1. ALLIAGES D'ALUMINIUM CORROYÉS

Alliages d'aluminium corroyés	Intervalle de concentration	Numéro AA	Numéro UNS
aluminium	≥99,00 % mass. aluminium	1xxx	A91xxx
aluminium + cuivre	1–6 % mass. cuivre	2xxx	A92xxx
aluminium + manganèse	0,5–1,5 % mass. manganèse	3xxx	A93xxx
aluminium + silicium	5–12 % mass. silicium	4xxx	A94xxx
aluminium + magnésium	0,5–5 % mass. magnésium	5xxx	A95xxx
aluminium + (magnésium et silicium)	0,5–1,5 % mass. magnésium 0,5–1,5 % mass. silicium	6xxx	A96xxx
aluminium + zinc	3–7 % mass. zinc	7xxx	A97xxx

TABLEAU 5.2. ALLIAGES D'ALUMINIUM COULÉS

Alliages d'aluminium coulés	Intervalle de concentration	Numéro AA	Numéro UNS
aluminium	≥99,00 % mass. aluminium	1xx.x	A01xxx
aluminium + cuivre	4–8 % mass. cuivre	2xx.x	A02xxx
aluminium + silicium + (cuivre ou magnésium)	5–22 % mass. silicium 0,5–4,5 % mass. cuivre 0,3–1,0 % mass. magnésium	3xx.x	A03xxx
aluminium + silicium	5–12 % mass. silicium	4xx.x	A04xxx
aluminium + magnésium	4–10 % mass. magnésium	5xx.x	A05xxx
aluminium + zinc	3–7 % mass. zinc	7xx.x	A07xxx
aluminium + étain	6 % mass. étain	8xx.x	A08xxx

ALLIAGES D'ALUMINIUM COULÉS

Le silicium, le cuivre et le magnésium (soit seul, soit combinés) sont les principaux éléments ajoutés à l'aluminium pour fabriquer des alliages coulés. Certains alliages d'aluminium coulés modernes sont énumérés dans le tableau 5.2, qui donne également leur désignation de série selon l'Aluminum Association (AA) et leur numéro UNS.

Les alliages d'aluminium coulés se retrouvent dans le bloc-cylindres et les roues de bien des voitures modernes.

Sources : Cayless (1990); Duncan (1988); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Young (1985); Zahner (1995a).

ÉTAT MÉTALLURGIQUE

L'état métallurgique renvoie à la dureté et à la résistance des alliages d'aluminium

(l'état métallurgique est le fait d'un traitement thermique ou d'un façonnage mécanique, ou des deux). En Amérique du Nord, il existe un système de désignation de l'état métallurgique des alliages d'aluminium (corroyés et coulés). Ce système est établi en fonction de la séquence des traitements mécaniques ou thermiques, ou les deux, qui interviennent dans l'obtention des divers états métallurgiques. La désignation de l'état métallurgique suit habituellement le numéro UNS ou AA de l'alliage et est formée d'une lettre majuscule, correspondant à la désignation fondamentale de l'état métallurgique, suivie d'un ou de plusieurs chiffres qui correspondent à la sous-classe. Certaines désignations fondamentales de l'état métallurgique sont « F » pour « fabriqué », « O » pour « recuit », « H » pour « écroui » et T pour « traité à la chaleur ».

De plus, il est possible de classer les alliages d'aluminium (corroyés et coulés) selon qu'ils sont aptes ou inaptes au traitement thermique.

Alliages inaptes au traitement thermique : certains alliages d'aluminium ne peuvent être durcis par traitement thermique. Ils sont néanmoins plus durs que l'aluminium pur, dureté qui est attribuable aux éléments d'alliage; ce type de durcissement est appelé durcissement par solution solide. Les alliages peuvent aussi être durcis par écrouissage.

Alliages aptes au traitement thermique : d'autres alliages d'aluminium peuvent être durcis par traitement thermique; ce type de durcissement est appelé vieillissement ou durcissement par précipitation (durcissement structural) et il est dû à la formation de composés intermétalliques. Le Duralumin compte parmi les plus anciens de ces alliages d'aluminium aptes au traitement thermique; il a été mis au point par A. Wilm et fabriqué pour la première fois en Allemagne en 1908. Wilm a en effet découvert qu'il suffisait d'ajouter une petite quantité de cuivre à l'aluminium pour en augmenter la dureté. Depuis, de nombreux autres alliages d'aluminium aptes au traitement thermique ont été créés.

Le traitement thermique est un procédé en plusieurs étapes. Prenons, par exemple, un alliage de cuivre et d'aluminium contenant 4 % massique de cuivre. L'alliage à l'état solide est d'abord chauffé à environ 500 °C pour dissoudre tout le cuivre présent dans l'aluminium (cette étape est illustrée dans le diagramme de phases de l'aluminium et du cuivre reproduit à la figure 5.1). Ensuite, le mélange est rapidement ramené à la température ambiante (trempe), condition dans laquelle la solubilité du cuivre dans l'aluminium est inférieure à 0,5 % massique de cuivre. Enfin, l'alliage est vieilli à une température inférieure à 200 °C, ce qui provoque la précipitation du composé intermétallique $CuAl_2$ (soit la phase θ du diagramme de phases). Le durcissement se produit naturellement sur une période de quelques jours si l'alliage est laissé à température ambiante, mais le chauffage à moins de 200 °C dans des conditions régulées donne la taille et la distribution optimale du $CuAl_2$. Différents alliages produisent différents composés intermétalliques sous l'effet du traitement thermique; ainsi, quand les alliages d'aluminium contenant du magnésium et du silicium (série 6xxx) font l'objet d'un traitement thermique, le composé intermétallique Mg_2Si précipite.

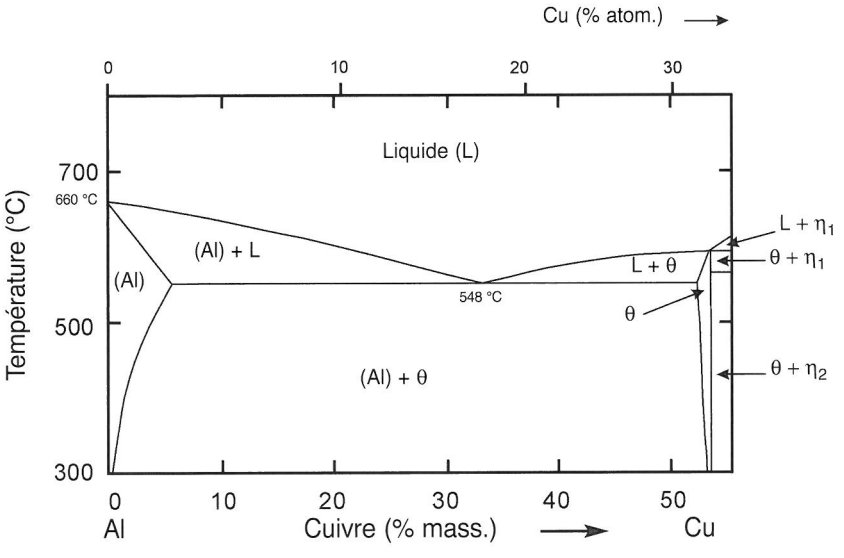

Figure 5.1. Diagramme de la phase d'équilibre partiel de l'aluminium et du cuivre. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. La phase marquée θ est la phase intermétallique montrant la composition approximative du $CuAl_2$. D'après ASM International (1992).

Sources : Cayless (1990); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

ALCLAD

Le terme « alclad » désigne les produits en aluminium corroyé (p. ex. feuilles, tubes, fils) à structure lamellaire. Les matériaux alclad présentent une âme en alliage d'aluminium recouverte d'une couche extérieure (couche de placage) faite d'un matériau plus résistant à la corrosion (soit de l'aluminium pur, soit un autre alliage d'aluminium) d'un

ou des deux côtés. La couche extérieure est appliquée par vaporisation d'aluminium en fusion; elle est généralement tendre et facile à égratigner. L'alliage de l'âme est choisi en fonction de ses propriétés mécaniques, habituellement sa résistance.

Sources : Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

FER PLAQUÉ D'ALUMINIUM

Le fer et l'acier peuvent être plaqués d'aluminium en faisant appel à une technique dite d'immersion à chaud qui a été perfectionnée dans les années 1940. Au cours des années 1970, l'aluminium qui était utilisé comme couche de placage a été remplacé par divers alliages d'aluminium et de zinc (p. ex. des alliages commercialisés sous les marques Aluzink, Galfan, Galvalume, Zincalume). Ce type d'acier « aluminié » est souvent utilisé pour les toitures. Le chapitre 8, « Le fer », contient des précisions sur le fer plaqué d'aluminium.

Source : Zahner (1995b).

CORROSION

Divers composés d'aluminium mentionnés dans ce chapitre se retrouvent dans le tableau 5.3.

CHIMIE DES SOLUTIONS

L'état d'oxydation de +3 est le principal état d'oxydation de l'aluminium (Al^{3+}). Lorsque l'aluminium est plongé dans de l'eau dont le pH se situe entre 4 et 9, il se corrode lentement (réagit avec l'oxygène gazeux dissous) selon les réactions suivantes :

Demi-réaction anodique :	$Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
Demi-réaction cathodique :	$^3/_4O_2(g) + 1^1/_2H_2O + 3e^- \rightarrow 3OH^-$
Réaction nette :	$Al(s) + ^3/_4O_2(g) + ^1/_2H_2O \rightarrow Al^{3+} + 3OH^-$

Il se forme d'abord un gel d'hydroxyde d'aluminium amorphe suivi de la cristallisation en l'un des hydroxydes d'aluminium, soit la bayerite ou la gibbsite, ou en boehmite, son hydroxyde et oxyde. À mesure que ces produits de corrosion couvrent la surface de l'aluminium, ils forment une couche passivante qui ralentit la corrosion.

On considère que l'aluminium est un métal amphotère parce que ses produits de corrosion se dissolvent dans des conditions acides ou alcalines, ce qui permet la corrosion uniforme du métal exposé. [Quand le pH est inférieur à 4 (c.-à-d. milieu acide), la dissolution de l'aluminium libère l'ion Al^{3+}; quand le pH est supérieur à 9 (c.-à-d. milieu alcalin), la dissolution de l'aluminium libère l'ion AlO_2^-.] Autrement dit, l'aluminium se corrode s'il est exposé à des solutions acides, mais aussi s'il est en contact avec une substance alcaline, par exemple de l'hydroxyde de sodium, du béton ou du mortier.

Sources : Ghali (2000); Graedel (1989); Hollingsworth *et al.* (1989); Staley et Haupin (1992).

ANODISATION

L'anodisation est le procédé électrolytique qui permet de former une épaisse couche d'oxyde sur l'aluminium (plus épaisse qu'elle ne le serait du fait de la corrosion normale). Le procédé consiste à placer l'aluminium en anode dans une cellule électrochimique et à en forcer la corrosion. À mesure que l'aluminium se corrode, l'oxyde d'aluminium se dilate et épaissit pour former une couche dure, non conductrice, qui augmente la résistance de l'aluminium à la corrosion atmosphérique et à l'abrasion. Comme la couche d'oxyde d'aluminium nouvellement formée est poreuse, il est possible d'y intégrer des teintures ou autres colorants puis de les fixer en exposant l'aluminium à de l'eau bouillante (ce qui cause la formation de boehmite, l'hydroxyde et oxyde d'aluminium).

TABLEAU 5.3. MINÉRAUX D'ALUMINIUM ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
oxyde d'aluminium(III) (alumine)	—	γ-Al_2O_3	blanc
hydroxyde d'aluminium(III)	bayerite*	$Al(OH)_3$	blanc
hydroxyde d'aluminium(III)	gibbsite (aussi appelé hydrargillite)*	$Al(OH)_3$	blanc
hydroxyde et oxyde d'aluminium(III)	boehmite†	$AlO(OH)$	blanc
chlorure d'aluminium(III) hexahydraté	chloraluminite	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	blanc

* La formule chimique de la bayerite et de la gibbsite est parfois écrite ainsi : $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.
† La formule chimique de la boehmite est parfois écrite ainsi : $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Diverses teintures peuvent servir à colorer la couche anodisée, mais certaines sont plus susceptibles de pâlir que d'autres. C'est dans les années 1920 que l'anodisation a pour la première fois été employée commercialement dans la production d'un fini industriel.

Sources : Child (1993); Duncan (1988); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

En général, l'aluminium et ses alliages sont résistants à la corrosion dans un milieu où l'air est propre en raison de l'existence d'une mince pellicule (environ 25 Å) d'oxyde d'aluminium. Cette pellicule se forme rapidement quand l'aluminium neuf (après extraction de son minerai) est initialement exposé à l'oxygène présent dans l'air (donc, même si l'aluminium est égratigné, il se forme rapidement une nouvelle pellicule d'oxyde). Cette pellicule d'oxyde est protectrice à l'air propre (c.-à-d. qui ne contient ni poussière, ni polluants, ni sels, etc.) tant que le taux d'humidité relative (HR) demeure inférieur à environ 70 % et elle contribue à préserver le poli de l'aluminium de sorte qu'il conserve sa surface brillante et réfléchissante.

En revanche, il est difficile de préserver le grand brillant de l'aluminium poli parce que l'air contient habituellement des polluants (p. ex. poussière, contaminants, sels) qui accélèrent la corrosion (surtout quand le taux d'HR dépasse 70 %) et qui, à la longue, rendent l'aluminium mat. Les gaz organiques acides, comme l'acide formique (acide méthanoïque), et les particules de poussière contaminées par des chlorures ou des sulfates comptent parmi les polluants présents à l'intérieur qui accélèrent la corrosion de l'aluminium. Lorsque l'aluminium se corrode, il se couvre peu à peu d'une fine couche de produits de corrosion blancs qui ont tendance à être amorphes et qui sont difficilement identifiés par la diffraction des rayons X.

Sources : Duncan (1988); Ghali (2000); Graedel (1989); Green et Thickett (1993); Staley et Haupin (1992); Zahner (1995a).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

L'aluminium laissé à l'extérieur qui s'altère naturellement prend progressivement une coloration grise dont la teinte varie de claire à foncée et présente souvent des variations superficielles. La surface se couvre de divers oxydes, et hydroxydes et oxydes d'aluminium : l'alumine se forme en premier, suivie de la boehmite et enfin des hydroxydes d'aluminium (p. ex. bayerite ou gibbsite). La pluie a un effet lessivant qui peut contribuer à protéger les surfaces extérieures en aluminium plus exposées en en limitant la corrosion par rapport à celles qui se trouvent à des endroits plus abrités (où l'humidité et les particules corrosives ont tendance à s'accumuler). La figure 5.2 présente l'accumulation d'une épaisse couche de produits de corrosion blancs sur de l'aluminium laissé à un endroit plus abrité. Lorsqu'il est laissé à l'extérieur, l'aluminium se corrode généralement plus lentement que d'autres métaux comme l'acier ordinaire, le zinc et le cuivre.

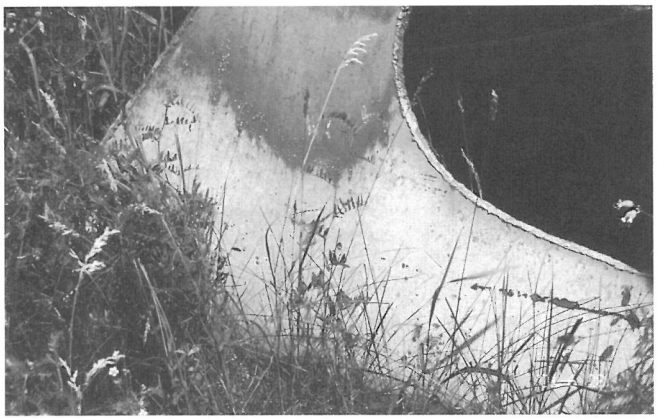

Figure 5.2. Des produits de corrosion blancs se sont formés près du sol sur le support en aluminium d'une sculpture en aluminium exposée à l'extérieur.

L'aluminium se corrode plus rapidement en présence d'ions chlorure (p. ex. milieux marins) et d'ions sulfate (p. ex. milieux urbains), ceux-ci s'intégrant à la couche de corrosion sous forme d'hydroxydes et sulfates d'aluminium, et de chlorures et hydroxydes d'aluminium. Ces produits de corrosion sont amorphes et difficilement identifiés par diffraction des rayons X. Les aéroports évitent habituellement de se servir de sels de déglaçage qui contiennent des chlorures en raison de la corrosion grave qu'ils peuvent causer à l'aluminium des aéronefs; ils se servent plutôt de sels comme le formiate de sodium (méthanoate de sodium) et l'acétate de potassium (éthanoate de potassium) qui endommagent moins l'aluminium et qui sont considérés comme étant sans danger pour l'environnement.

Sources : Ghali (2000); Graedel (1989); Hollingsworth *et al.* (1989); MacLeod (1983).

CORROSION SOUS COUVERT

Lorsque l'aluminium est couvert (que ce soit enfoui dans le sol ou plongé dans de l'eau douce ou dans

de l'eau de mer), sa surface se couvre d'une couche d'oxydes ou d'hydroxyde et oxyde d'aluminium qui épaissit graduellement. Ces composés peuvent être amorphes ou cristallins. La bayerite et la gibbsite, soit des hydroxydes d'aluminium, sont privilégiées à température ambiante. On a noté la présence de bayerite sur de l'aluminium plongé dans un lac d'eau douce pendant 50 ans. L'aluminium se corrode lentement dans l'eau désaérée; sa vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissous.

Maints alliages d'aluminium sont relativement résistants à la corrosion dans l'eau de mer non polluée, quoiqu'ils soient susceptibles de corrosion par piqûres causée par des ions chlorure. Certains alliages d'aluminium (particulièrement ceux qui contiennent du cuivre) font l'objet d'une corrosion plus poussée sous couvert : c'est le fait de la corrosion galvanique. Cette constatation est particulièrement pertinente dans le cas des composés intermétalliques, comme le $CuAl_2$, présents dans l'alliage. (Pour en savoir plus à ce sujet, voir les rubriques suivantes sur les ions chlorure et la corrosion galvanique.)

Sources : Corbeil *et al.* (1995); Degrigny (1993, 1995); Hallam *et al.* (1997); MacLeod (1983).

CORROSION PAR LES IONS CHLORURE

La corrosion de l'aluminium accélère en présence d'ions chlorure.

Sous l'effet de la corrosion, l'aluminium libère d'abord des ions Al^{3+} aux zones anodiques. Ces ions réagissent avec l'eau dans l'électrolyte et transforment la zone anodique en zone acide :

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+$$

L'apport d'ions à charge positive perturbe l'équilibre aux abords de la zone anodique. Par conséquent, pour rétablir l'équilibre de la charge, les ions Al^{3+} et H^+ captent des ions à charge négative. Quand des ions chlorure (Cl^-) sont présents dans l'électrolyte, ils sont attirés de préférence (parce qu'ils sont très mobiles) et se concentrent aux zones anodiques où ils forment des chlorures d'aluminium solubles (p. ex. $AlCl_3$, $AlCl_4^-$). La réaction des ions Al^{3+} libérés par l'aluminium, en présence d'ions Cl^-, peut donc s'exprimer ainsi :

$$Al^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+ + 3Cl^-$$

Le HCl libéré par cette réaction attaque alors l'aluminium solide qui demeure, le cas échéant :

$$Al(s) + 3H^+ + 3Cl^- \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^- + 1^1/_2\, H_2(g)$$

ce qui cause la libération d'autres ions Al^{3+} et permet la perpétuation du cycle de corrosion. Cette corrosion continuelle finit par causer la formation de nombreuses piqûres sur l'aluminium.

Remarque : lorsque le pH est < 4, la demi-réaction cathodique est la réduction des ions hydrogène, et non la réduction de l'oxygène gazeux dissous.

Sources : Duncan (1988); Ghali (2000); Graedel (1989); Green et Thickett (1993); Hollingsworth *et al.* (1989); Holroyd (2001); Staley et Haupin (1992).

CORROSION GALVANIQUE

L'aluminium, par rapport à la plupart des autres métaux, est relativement actif (voir la rubrique sur les séries galvaniques au chapitre 2, « La corrosion »). Par conséquent, il est généralement le métal qui se corrode préférentiellement lorsqu'il forme un couple galvanique avec d'autres métaux (voir l'exemple fourni à la figure 5.3). L'attaque galvanique de l'aluminium est généralement plus grave quand il est en contact avec le cuivre ou avec des alliages à base de cuivre, par rapport à la majorité des autres métaux. Seuls le magnésium et le zinc sont plus anodiques que l'aluminium (du moins dans l'eau de mer) et se corrodent pour le protéger.

Alliages alclad : dans les matériaux alclad, les alliages de placage sont choisis en fonction de leur plus forte résistance inhérente à la corrosion combinée à leurs caractéristiques électrochimiques (c.-à-d. que l'alliage du placage est plus anodique que l'alliage de l'âme dans la plupart des milieux naturels).

Figure 5.3. Les produits de corrosion blancs présents sur l'aluminium à côté du boulon en alliage de cuivre sont indicateurs de la corrosion galvanique qui se produit quand un métal (l'aluminium) est plus actif qu'un autre (un alliage de cuivre) avec lequel il est directement en contact.

Cette composition protège l'âme du matériau de deux façons : d'abord, tant que la couche externe d'aluminium est présente et ininterrompue, elle forme une barrière physique (dont la vitesse de corrosion est faible) qui empêche la corrosion de l'alliage sous-jacent. Ensuite, même si la couche externe est rompue (p. ex. ses bords sont coupés, des trous y ont été pratiqués pour introduire des rivets ou elle est égratignée), elle se corrode de préférence, ce qui protège la couche interne. En ce sens, les alliages alclad se corrodent essentiellement de la même façon que l'acier galvanisé dont la couche externe est en zinc (et se corrode de préférence) et la couche interne, en acier (un métal noble qui est protégé).

Sources : Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

Composés intermétalliques : certains alliages d'aluminium, et particulièrement ceux où l'aluminium est allié à du cuivre (série 2xxx) ou du zinc (série 7xxx), sont susceptibles de corrosion galvanique à l'échelle microscopique à cause des particules intermétalliques qu'ils renferment. Ces composés résultent de l'interaction entre l'aluminium et les éléments d'alliage comme le cuivre, le magnésium, le lithium et le zinc. Comme les composés intermétalliques n'ont pas le même potentiel d'électrode que l'aluminium ou les solutions solides dans lesquelles ils se forment, ils créent des piles de corrosion localisées quand ils précipitent aux joints de grains (p. ex. durant les traitements de vieillissement). Par exemple, la précipitation du composé intermétallique $CuAl_2$ dans les alliages d'aluminium et de cuivre cause une baisse de la teneur en cuivre à proximité des joints de grains. Ces points deviennent alors plus anodiques (et donc plus réactifs) que les particules $CuAl_2$ et se corrodent de préférence, ce qui cause la corrosion intergranulaire du matériau.

Exfoliation : aussi appelée corrosion feuilletante, l'exfoliation est une forme extrême de corrosion galvanique qui se produit surtout dans les alliages d'aluminium corroyés qui contiennent du cuivre [notamment les pièces relativement minces fortement écrouies dont la structure granulaire est étirée (c.-à-d. pièces laminées ou extrudées)]. L'exfoliation est caractérisée par des couches alternantes de métal minces, relativement libres de corrosion, et des couches de corrosion épaisses. Cette attaque se produit habituellement le long des joints de grains et progresse en arborescence fine parallèle à la surface; le délaminage est dû à la dilatation causée par la formation des produits de corrosion.

L'exfoliation gagne en intensité dans les milieux légèrement acides. Les figures 5.4 et 5.5 montrent un exemple de corrosion par exfoliation d'un alliage d'aluminium contenant du cuivre utilisé dans un gant d'une combinaison spatiale.

Ions métalliques en solution : si l'aluminium est exposé à une solution qui contient déjà d'autres ions métalliques dissous, ceux-ci peuvent être réduits et

Figure 5.4. Macrophotographie des accrétions blanches et de l'effritement à la surface de l'aluminium affecté par l'exfoliation. La pièce d'aluminium a été prélevée sur la face intérieure d'un gant d'une combinaison spatiale du programme Gemini (D1973-0835) qui appartient au National Air and Space Museum, Smithsonian Institution. Photo : ICC. [Voir planche couleur p. 89.]

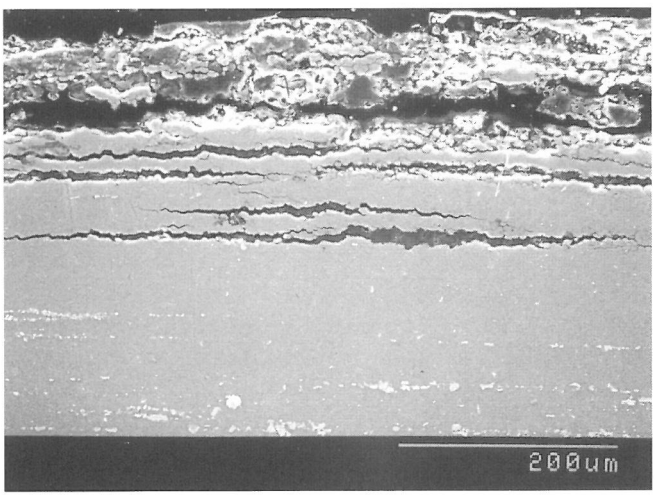

Figure 5.5. Image en électrons rétrodiffusés d'une pièce d'aluminium affectée par l'exfoliation. Les grains brillants sur le métal sont des points riches en cuivre, en manganèse et en fer. La pièce d'aluminium a été prélevée sur la face intérieure d'un gant d'une combinaison spatiale du programme Gemini (D1973-0835) qui appartient au National Air and Space Museum, Smithsonian Institution. Photo : ICC.

revenir à l'état de métal solide plaqué sur l'aluminium. Une fois en contact avec l'aluminium, ils forment des piles de corrosion localisées qui peuvent accélérer la corrosion de l'aluminium, celle-ci prenant généralement la forme de piqûres. Par exemple, si la pluie s'écoule sur une surface en alliage de cuivre, puis sur une surface en aluminium, cette dernière surface est tachée à mesure que les ions cuivre dissous forment un placage de cuivre métal. La réaction crée une pile galvanique dans laquelle l'aluminium se corrode de préférence et des piqûres finissent par se former sur l'aluminium à mesure qu'il se corrode. Les ions dissous de cuivre, de cobalt, de plomb, de mercure, de nickel et d'étain peuvent tous former un placage sur l'aluminium. On a aussi constaté des cas de corrosion poussée de l'aluminium par le mercure si celui-ci est présent en solution à une concentration excédant quelques parties par milliard.

Sources : Duncan (1988); Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Holroyd (2001); Sirois *et al.* (2002); Staley et Haupin (1992).

TACHES

Des taches peuvent se former sur des feuilles d'aluminium empilées lorsque de l'eau est emprisonnée dans les interstices entre les couches. Parce que la concentration en oxygène de l'eau diminue vers le milieu des feuilles, cette partie devient anodique et l'aluminium se corrode. La couleur des taches qui résultent varie du gris au brun et au noir; on parle alors de taches d'humidité.

Sources : Ghali (2000); Hollingsworth *et al.* (1989); Zahner (1995a).

COUCHES DE CONVERSION CHIMIQUE

Avant de peindre les alliages d'aluminium, il faut les traiter (p. ex. attaque chimique, couches de conversion chimique) pour éliminer ou modifier les oxydes superficiels. Les couches de conversion chimique sont créées en appliquant à la surface de l'aluminium une solution qui réagit pour former une couche de corrosion très adhérente qui augmente la résistance à la corrosion de l'aluminium ainsi que le pouvoir adhérent de la peinture. Les solutions utilisées sont généralement à base de chromates ou de phosphates et elles peuvent être alcalines ou faiblement acides. La couche de corrosion ainsi formée contient un mélange complexe de composés (p. ex. oxydes, chromates, phosphates) et peut être autant incolore que légèrement iridescente ou encore verte, jaune ou brune. La première couche de conversion chimique pour l'aluminium était de type alcalin et elle a été mise au point par Bauer et Vogel en 1915; les couches alcalines qui lui ont succédé incluent la couche Bauer-Vogel modifiée, Erftwek, Alrok et Pylumin. Les procédés à base d'acide ont été mis au point dans les années 1940; les traitements Alocrom, Alodine, Bonderite, Chromicoat et Iridite comptent parmi les couches de conversion chimique modernes qui sont offertes sur le marché.

Sources : Adams et Hallam (1993); Burns et Bradley (1967); Duncan (1988).

CORROSION FILIFORME

La corrosion filiforme se produit quand les alliages d'aluminium peints se corrodent sous la couche de peinture. Elle débute aux points où la peinture est interrompue et progresse sous la couche de peinture en lignes relativement droites ou en filaments. À mesure que l'eau et l'oxygène diffusent dans les tunnels ainsi ouverts, la corrosion se poursuit à la tête des filaments; on pense que le mécanisme fait intervenir une pile à concentration d'oxygène [la demi-réaction anodique (oxydation de l'aluminium) survient à la tête des filaments et la demi-réaction cathodique (réduction de l'oxygène), à la queue]. La corrosion filiforme pourrait être encouragée par les résidus laissés par les agents chimiques utilisés pour traiter les alliages d'aluminium avant de les peindre.

Sources : Ghali (2000); Leth-Olsen et Nisancioglu (1998); Ruggeri et Beck (1983); Steele (1994).

CORROSION CATHODIQUE

La « corrosion cathodique » est un procédé de corrosion que l'on observe sur les alliages d'aluminium quand ils font l'objet d'une polarisation cathodique, c.-à-d. lorsque l'aluminium est lié à une source d'alimentation électrique de sorte qu'il devient la cathode dans un circuit électrochimique. Le phénomène se produit quand une demi-réaction cathodique provoque la corrosion de l'aluminium (procédé anodique). Le cas échéant, la demi-réaction cathodique consiste en la réduction de l'eau en ions hydroxyle et en hydrogène gazeux ($2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$); elle survient habituellement au niveau du matériau cathodique (p. ex. impuretés, composés intermétalliques) présent à la surface de l'alliage d'aluminium. Elle a pour effet d'augmenter l'alcalinité locale, ce qui cause la dissolution de la couche protectrice d'oxyde qui se trouve à proximité et permet la corrosion de l'aluminium. Ce procédé finit par causer des piqûres à la surface de l'aluminium.

Sources : Degrigny (1993, 1995); Hallam *et al.* (1997).

6 Le cuivre (Cu)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Cu^{1+} (cuivreux) Cu^{2+} (cuivrique)	63,55	8,96	1085	2562	$16,5 \times 10^{-6}$	C00001–C99999

Description générale

Rouge pâle ou rose saumon à l'état pur, le cuivre est ductile (il peut être étiré en fils) et malléable (il peut être martelé pour former des feuilles). Il est non magnétique, un excellent conducteur de chaleur et d'électricité (d'où son utilité pour les batteries de cuisine et le filage électrique) et se prête facilement au brasage tendre ou dur, quoique la soudure soit plus complexe et exige un outillage spécialisé. Parce que le cuivre est mou, il est souvent allié à d'autres métaux pour le durcir; ainsi, le laiton est un alliage de cuivre et de zinc, le bronze est un alliage de cuivre et d'étain et le maillechort est un alliage de cuivre, de nickel et de zinc.

Pour plus d'information sur le cuivre, voir les sites Web de la Canadian Copper et Brass Development Association (www.ccbda.org) et de la Copper Development Association (www.copper.org).

Sources : Gettens et Fitzhugh (1993a, 1993b); Kühn (1993); Scott *et al.* (2001); Scott (2002).

Origine

Le cuivre est le seul métal commun qui existe naturellement à l'état métallique. On trouve des dépôts de cuivre sur la plupart des continents (hormis, peut-être, l'Antarctique) et il a été exploité par certaines des civilisations les plus anciennes. D'importants dépôts de cuivre ont été « découverts » au Michigan par le géologue de l'État en 1841, même si les Autochtones de l'Amérique du Nord s'en servaient depuis 5000 avant J.-C. Ce cuivre natif avait été arraché de la roche par un glacier puis transporté par les glaces pour être déposé ailleurs, sous l'effet de la fonte.

Autrefois, il était relativement simple de réduire l'oxyde de cuivre(I) en métal cuivre en ayant recours aux conditions de réduction créées par du monoxyde de carbone et une température d'environ 200 °C. De nos jours, les principaux minerais dont le cuivre est extrait sont des minerais sulfurés (p. ex. bornite, chalcopyrite, covellite, chalcocite). De nombreux pays possèdent actuellement des mines de cuivre; les principaux producteurs sont l'Amérique du Sud (Chili et Pérou) et les États-Unis. Au Canada, qui compte également parmi les grands producteurs de cuivre du monde, le cuivre est exploité principalement en Colombie-Britannique, en Ontario, au Québec et au Manitoba.

Sources : George (1993); McDonnell (2001).

Emploi

Le cuivre compte parmi les premiers métaux utilisés par l'être humain — sa première utilisation consignée remonte à environ 8500 avant J.-C. dans la région du monde qui englobe aujourd'hui le nord de l'Iraq. Au fil des époques, on a découvert maintes applications du cuivre.

Les minerais de cuivre ont été utilisés comme pigments pour obtenir des verts (malachite, vert-de-gris neutre) et des bleus (azurite, vert-de-gris basique). Le cuivre en feuilles a été martelé pour obtenir des formes diverses (technique dite du repoussé) et utilisé pour créer des œuvres d'art (p. ex. la statue de la Liberté à New York). On trouve aussi parfois le cuivre comme subjectile des peintures.

Le cuivre a beaucoup servi à la fabrication de pièces de monnaie. De 1953 à 1997, la pièce d'un cent canadienne était frappée de cuivre relativement pur (98 % massique de cuivre, 1,75 % massique de zinc, 0,25 % massique d'autres métaux). De 1997 à 2000, cette même pièce était faite de zinc plaqué cuivre. Aujourd'hui, la pièce d'un cent est en acier

plaqué cuivre. Pour plus d'information sur les pièces de monnaie du Canada, voir le site Web de la Monnaie royale canadienne (www.rcmint.ca).

Les alliages de cuivre comme les laitons (cuivre mêlé avec du zinc) et les bronzes (cuivre mêlé avec de l'étain) se retrouvent dans une foule d'objets différents : les laitons dans la quincaillerie militaire (p. ex. armes, cartouches), dans des objets fonctionnels (p. ex. cadres de lit, lampes) et dans les bijoux; les bronzes comme alliages de moulage pour fabriquer des statues, des cloches, etc. Les cupro-nickels blancs ont servi à la fabrication de pièces de monnaie et comme substitut à l'argent.

Sources : Baboian *et al.* (1990); Craddock (1998); Gayle et Look (1992a); Hayden et Despont (1986); Scott (2002); Waite (1992); Weaver (1993); Zahner (1995a).

Toiture

On s'est servi de feuilles de cuivre relativement pur comme revêtement de toiture et à d'autres fins architecturales. Les feuilles sont réunies par des joints spécialement conçus (p. ex. agrafé, debout, plat) pour accommoder le fort coefficient d'expansion thermique linéaire du cuivre et ainsi prévenir le gondolage et la déchirure. Pour en savoir plus sur l'emploi du cuivre comme matériau de toiture, visiter le site Web de la Copper Development Association (www.copper.org).

Sources : Ashurst et Ashurst (1988); Gayle et Look (1992a); Waite (1992); Weaver (1993); Zahner (1995a).

Miroirs

Les Romains et les Chinois d'antan furent les premiers à se servir de miroirs faits d'un métal blanc argenté dit « alliage miroir » ou « métal spéculaire » (bronzes à fort titre d'étain), pratique qui fut reprise et perpétuée par maintes cultures jusqu'à environ 1300, lorsque les miroirs de qualité supérieure en amalgame d'étain se répandirent. (Pour plus d'information sur les miroirs en amalgame d'étain, voir le chapitre 12, « L'étain ».) Au milieu du XVI^{e} siècle, on recommença à se servir d'alliages de cuivre à fort titre d'étain pour la fabrication de miroirs, conséquence de la quête continuelle de surfaces métalliques réfléchissantes. En 1671, sir Isaac Newton se servit d'un bronze à fort titre d'étain pour fabriquer des miroirs pour les premiers télescopes à réflecteurs.

Source : Habashi (1998).

Motifs polychromes

Bien des cultures anciennes avaient pour coutume d'incruster des métaux précieux de couleurs contrastantes sur une surface métallique de fond pour créer des motifs ou des images polychromes complexes. Ainsi, les Japonais se servaient de métaux précieux contrastants pour décorer les *tsuba* (gardes montées sur les sabres japonais). La surface métallique de fond pouvait être soit patinée, soit brillamment polie. Ces cultures ont constaté que certains alliages de cuivre, habituellement ceux contenant de l'or (appelé *shakudo* au Japon), de l'argent (appelé *shibuichi* au Japon) ou de l'arsenic, étaient utiles pour les surfaces de fond parce qu'il était possible de leur donner une patine noire foncée qui pouvait ensuite être hautement polie. Ce fini noir lustré faisait un beau contraste avec les autres métaux précieux colorés utilisés pour former le motif.

Sources : Craddock et Giumlia-Mair (1993); La Niece (1991); Murakami (1993).

Alliages et placage

Le cuivre peut être allié avec d'autres éléments pour obtenir des matériaux dont les propriétés mécaniques, physiques et chimiques sont très diverses. Un de ces anciens alliages était obtenu en mêlant 2 % massique d'arsenic avec du cuivre. Appelé cuivre arsénié (ou bronze arsénié), cet alliage fondait plus facilement, était plus dur et pouvait être coulé plus solidement que le cuivre pur. En général, l'ajout d'éléments d'alliage au cuivre en augmente la résistance, en décroît la conductivité et en change la couleur (qui passe du rose caractéristique du cuivre pur à divers tons de jaune avant de devenir argentés, après l'ajout de concentrations suffisantes de zinc ou d'étain).

Le diagramme ternaire reproduit à la figure 6.1, précise le nom des alliages de cuivre traditionnels et le rapport général entre ce nom et la composition globale de l'alliage. (Pour des précisions sur l'interprétation des diagrammes ternaires, voir le chapitre 7, « L'or ».)

Les divisions entre les différents alliages de cuivre ne sont pas nettes. Par contre, ces principes généraux s'appliquent :

- le terme « laiton » renvoie à des alliages de cuivre qui contiennent du zinc comme principal élément d'alliage;
- le terme « bronze » renvoie à des alliages de cuivre dont le principal élément d'alliage n'est ni le zinc, ni le nickel (encore qu'autrefois, le terme « bronze » désignait les alliages de cuivre contenant de l'étain comme principal élément d'alliage);

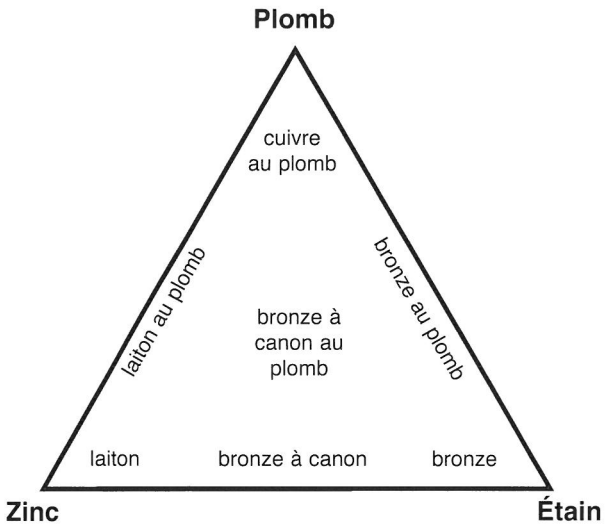

Figure 6.1. Schéma triangulaire du cuivre allié avec du plomb, du zinc ou de l'étain, ou les deux, qui rend compte des noms des alliages de cuivre traditionnels et du rapport général entre ce nom et la composition générale de l'alliage. D'après Bayley (1998).

- le terme « bronze à canon » renvoie aux alliages de cuivre qui contiennent à la fois du zinc et de l'étain.

Certains alliages de laiton, de bronze et de bronze à canon peuvent aussi contenir du plomb (c.-à-d. qu'ils sont « au plomb »), ce métal ayant l'avantage de les rendre plus facile à outiller. Toutefois, vu les inquiétudes croissantes causées par la toxicité du plomb, les alliages modernes sont plus susceptibles de contenir des éléments d'alliage comme le bismuth pour parvenir au même résultat. Comme la solubilité du plomb dans les alliages de cuivre est restreinte au point d'être négligeable, lorsque des alliages de cuivre contiennent du plomb, celui-ci se présente habituellement sous forme de globules microscopiques distincts.

Le cuivre et les alliages de cuivre modernes sont classifiés systématiquement dans le système de numérotation unifiée (UNS) des métaux et alliages. Les alliages corroyés sont numérotés de C10000–C79999 et les alliages coulés, de C80000–C99999.

Sources : Bayley (1998); Copper Development Association (2001); Gayle et Look (1992a); Lambert (1997).

CUIVRE MÉTALLIQUE

Les numéros UNS des alliages de cuivre corroyés et coulés modernes sont fournis dans les tableaux 6.1 et 6.2.

On obtient du cuivre relativement pur grâce aux techniques modernes de réduction par électrolyse. Le cuivre ainsi obtenu est appelé cuivre électrolytique non désoxydé (Cu ETP); sa pureté varie de 99,94 à 99,96 % massique. L'industrie de l'électricité se sert du cuivre de grande pureté en raison de son très grand pouvoir conducteur.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); George (1993).

LAITONS (ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC ET ALLIAGES CONNEXES)

Traditionnellement, les alliages de cuivre et de zinc ont été qualifiés de « laitons ». Leur couleur varie d'un rouge semblable à celui du cuivre pur à un jaune agréable et à l'argent (quand le titre dépasse 45 % massique de zinc). Les Romains préparaient le laiton par cémentation (au moyen de la calamine) et s'en servaient pour couler des pièces de monnaie et des objets décoratifs. Ils mêlaient du minerai de zinc broyé avec du charbon réduit en poudre et des grains de cuivre puis chauffaient le tout dans un creuset fermé à environ 1000 °C. La vapeur de zinc dégagée par ce procédé était diffusée dans le cuivre chauffé et formait le laiton. Ce procédé a été en usage jusqu'au XIX^{e} siècle, lorsqu'il a été remplacé par la fusion conjointe du métal zinc et du métal cuivre.

Sources : Barclay (1992, 1993); Day (1991); Dutrizac et O'Reilly (1984).

TABLEAU 6.1. ALLIAGES DE CUIVRE CORROYÉS

Alliages de cuivre corroyés	Éléments d'alliage	Numéros UNS
cuivres	≥99,3 % mass. de cuivre	C10100–C15815
alliages à fort titre de cuivre	>96 % mass. de cuivre	C16200–C19900

TABLEAU 6.2. ALLIAGES DE CUIVRE COULÉS

Alliages de cuivre coulés	Éléments d'alliage	Numéros UNS
cuivres	≥99,3 % mass. de cuivre	C80100–C81200
alliages à fort titre de cuivre	>94 % mass. de cuivre	C81400–C82800

Diagramme de phases du cuivre et du zinc : le diagramme de phases du cuivre et du zinc est présenté à la figure 6.2; les phases ayant trait aux laitons se trouvent dans la région où la concentration en zinc est moindre. Les laitons modernes sont des alliages de cuivre qui titrent de 5 à 40 % massique de zinc et qui font intervenir les phases α et β.

Les laitons α sont des alliages de cuivre et de zinc à une seule phase qui titrent jusqu'à concurrence d'environ 38 % massique de zinc (marqués α-Cu dans le diagramme de phases). Ces alliages se travaillent généralement bien, quoique ceux qui contiennent de forts titres de zinc sont facilement écrouis et doivent être recuits souvent pendant le travail pour rester mous. À mesure que la teneur en zinc des laitons α augmente, la couleur de l'alliage passe progressivement du rouge au jaune. Les laitons les plus jaunes sont des laitons à une seule phase α qui contiennent les plus fortes concentrations de zinc.

Lorsque le titre de zinc dépasse 38 % massique, les alliages de cuivre et de zinc deviennent un mélange des phases α et β. Ils demeurent ainsi jusqu'à ce que le titre de zinc atteigne environ 45 % massique; à ce stade, ils redeviennent des alliages à une seule phase (soit la phase β dans ce cas). La phase β est argentée et les alliages de cuivre et de zinc qui contiennent principalement cette phase sont appelés « laitons blancs ». Parce que la phase β est cassante, les alliages qui la contiennent se travaillent très difficilement.

Sources : ASM International (1992); Zahner (1995b).

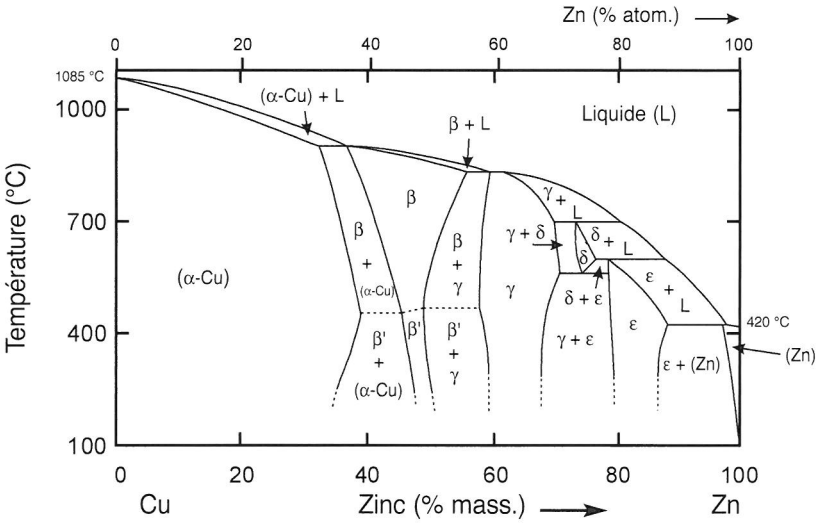

Figure 6.2. Diagramme de la phase d'équilibre du cuivre et du zinc. L'échelle du bas exprime le pourcentage massique et celle du haut, le pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

Laitons corroyés: dans le système de numérotation unifiée, les laitons corroyés sont regroupés en différentes catégories, reprises dans le tableau 6.3.

TABLEAU 6.3. LAITONS CORROYÉS

Laitons corroyés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
laitons	alliages de cuivre et de zinc	C21000–C28000
laitons au plomb	alliages de cuivre, de zinc et de plomb	C31200–C38500
laitons à l'étain	alliages de cuivre, de zinc et d'étain	C40400–C48600

Plusieurs laitons corroyés communs sont énumérés dans le tableau 6.4.

TABLEAU 6.4. LAITONS CORROYÉS COMMUNS

Nom commun ou appellation commerciale des laitons corroyés	Titre de cuivre (% mass.)	Titre de zinc (% mass.)	Numéro UNS
laiton rouge	95	5	C21000
laiton 90/10	90	10	C22000
laiton pour bijouterie	87,5	12,5	C22600
laiton rouge 85/15	85	15	C23000
laiton d'emboutissage	70	30	C26000
laiton jaune	65	35	C27000
métal Muntz	60	40	C28000

Les alliages de cuivre et de zinc qui contiennent de petites quantités de zinc (typiquement moins de 9 % massique) étaient appelés laiton rouge et servaient souvent de métal de base pour la dorure à la feuille ou par électrodéposition. L'alliage C21000 (95 % massique de cuivre, 5 % massique de zinc) en constitue un bon exemple moderne; il s'agit d'un laiton à une seule phase (phase α) dont la couleur est semblable au rouge du cuivre pur.

Les alliages de cuivre et de zinc qui titrent environ 15 % massique de zinc sont d'une couleur qui rappelle celle de l'or; ainsi, l'alliage moderne C22600 (87,5 % massique de cuivre, 12,5 % massique de zinc) ressemble à de l'or à 14 carats. Les laitons de

couleur dorée ont connu une flambée de popularité en Europe au XVIII[e] siècle, comme substitut à l'or, quand le zinc métallique s'est répandu et que la composition de l'alliage était plus facile à maîtriser. Ces alliages servaient à fabriquer des bijoux imitant l'or, des tabatières, des montres et des boutons. Le plus célèbre de ces alliages est le Pinchbeck, inventé en 1725 par l'horloger C. Pinchbeck. Ces laitons couleur or du XVIII[e] siècle sont aussi appelés tombac, or de Mannheim et similor. En 1942 et 1943, le Canada a frappé des pièces de cinq cents dans un alliage dit tombac et titrant 88 % massique de cuivre et 12 % massique de zinc.

Plusieurs noms communs utilisés pour désigner les alliages modernes de cuivre et de zinc sont énumérés ci-dessous.

- Le laiton d'emboutissage (C26000, 70 % massique de cuivre, 30 % massique de zinc) compte parmi les laitons modernes les mieux connus et les plus utilisés. De couleur jaune, il a traditionnellement été utilisé dans l'industrie des munitions pour fabriquer des cartouches. Il est facile à polir, à plaquer et à patiner. En raison de sa teneur en zinc relativement élevée, cet alliage est sensible à la dézincification (c.-à-d. corrosion causant la perte de zinc).

- La quantité de zinc que contient le laiton jaune (p. ex. C27000, 65 % massique de cuivre, 35 % massique de zinc) avoisine la quantité maximale de zinc qui peut être ajoutée au cuivre sans perdre l'alliage à une seule phase (α). Le procédé de fabrication de cet alliage doit être étroitement surveillé pour éviter la formation de la phase β.

- Le métal Muntz (C28000, 60 % massique de cuivre, 40 % massique de zinc, aussi appelé laiton 60/40) porte le nom de G.F. Muntz qui préconisait l'utilisation de cet alliage pour doubler la coque des navires dans les années 1830. Il s'agit d'un alliage biphasé de couleur jaune doré. Le métal Muntz et alliages comparables qui titrent entre 35 et 45 % massique de zinc sont habituellement des alliages biphasés ($\alpha + \beta$), le nombre de phases étant fonction du traitement thermique.

Les laitons au plomb sont des alliages de cuivre et de zinc qui contiennent une faible quantité (quelques pourcentages massiques) de plomb. L'emploi des laitons au plomb s'est répandu au milieu du XIX[e] siècle lorsqu'il est devenu évident que ces alliages se travaillaient beaucoup plus facilement que les laitons communs.

Les laitons à l'étain sont des alliages de cuivre et de zinc (qui typiquement titrent plus de 15 % massique de zinc) auxquels on ajoute environ 1 % massique d'étain. Ces laitons à l'étain sont nettement plus résistants à la dézincification (c.-à-d. la perte de zinc) que les mêmes alliages qui ne contiennent pas d'étain. Deux laitons à l'étain en particulier ont beaucoup servi aux applications en eau de mer jusqu'à la Seconde Guerre mondiale (époque où des alliages supérieurs ont été mis au point) : le laiton amirauté, résultant de l'ajout de 1 % massique d'étain au laiton d'emboutissage (70 % massique de cuivre, 30 % massique de zinc) et le laiton naval, obtenu en ajoutant 1 % massique d'étain au métal Muntz (60 % massique de cuivre, 40 % massique de zinc). De nos jours, la résistance à la corrosion des laitons à l'étain peut être rehaussée par l'ajout de quantités minimes (typiquement 0,05 à 0,1 % massique) d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore (p. ex. C44300, C44400, C44500).

Sources : Breedis et Caron (1993); Child (1988); Copper Development Association (2001); Sequeira (2000); Temple (1985); Thornton (2000); Zahner (1995b).

Laitons coulés : les divers laitons coulés modernes sont fournis dans le tableau 6.5.

L'alliage C83600 (85 % massique de cuivre, 5 % massique d'étain,

TABLEAU 6.5. LAITONS COULÉS

Laitons coulés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
laitons rouges et laitons rouges au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de zinc et alliages de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb	C83300–C83810
laitons semi-rouges et laitons semi-rouges au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de zinc et alliages de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb	C84200–C84800
laitons jaunes et laitons jaunes au plomb	alliages de cuivre et de zinc et alliages de cuivre, de zinc et de plomb	C85200–C85800
laitons jaunes haute résistance et laitons jaunes au plomb haute résistance	alliages de bronze et de manganèse et alliages de bronze, de manganèse et de plomb	C86100–C86800
bronzes au silicium et laitons au silicium	alliages de bronze et de silicium	C87300–C87900

5 % massique de zinc, 5 % massique de plomb), aussi appelé bronze rouge et métal pour robinetterie, compte parmi les plus populaires des laitons coulés modernes. Cet alliage a servi à couler une série d'environ 50 copies de la statue intitulée *The Hiker* (sculptée par T.A.R. Kitson), aujourd'hui disséminées à l'échelle des États-Unis. L'alliage C87300 (95 % massique de cuivre, 4 % massique de silicium, 1 % massique de manganèse) est un laiton coulé qui sert également souvent pour les sculptures.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); Meakin *et al.* (1992); Zahner (1995b).

BRONZE (ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ÉTAIN ET ALLIAGES CONNEXES)

Les alliages qui contiennent du cuivre et de l'étain sont appelés bronzes. Ils existent depuis au moins 3500 av. J.-C. Les alliages de cuivre et d'étain à faible titre d'étain (<10 % massique) sont rougeâtres; ceux qui titrent 10 à 20 % massique d'étain tirent davantage sur l'orange-jaune tandis que ceux qui titrent plus de 20 % massique d'étain sont habituellement argentés. Les alliages de cuivre et d'étain faisant partie d'antiquités sont généralement classés soit comme bronze à faible titre d'étain (jusqu'à environ 14 % massique d'étain), soit comme bronze à fort titre d'étain (environ 19 à 27 % massique d'étain). Comme on l'a signalé plus haut, de nos jours, le terme bronze désigne les alliages de cuivre qui contiennent des éléments autres que le zinc ou le nickel.

Sources : Dutrizac et Reilly (1984); Meeks (1993b); Zahner (1995b).

Diagramme de phases du cuivre et de l'étain : le diagramme de phases du cuivre et de l'étain est présenté à la figure 6.3. Les alliages de cuivre et d'étain qui contiennent jusqu'à environ 14 % massique d'étain sont habituellement à une seule phase (la phase riche en cuivre α est représentée par le symbole α-Cu dans le diagramme de phases) et il est possible de les façonner par martelage. Les bronzes à faible titre d'étain de l'antiquité sont typiquement des alliages à une seule phase.

Quand les alliages de cuivre et d'étain qui ont plus d'environ 14 % massique d'étain refroidissent, ils contiennent habituellement deux phases — une phase α riche en cuivre et une phase δ de couleur blanc argenté (il s'agit d'un composé intermétallique dur dont la composition est $Cu_{31}Sn_8$). [En pratique, les alliages de cuivre et d'étain refroidissent relativement vite et ne forment normalement pas les phases d'équilibre à température ambiante (c.-à-d. α et ε) prévues dans le diagramme.] Les alliages de cuivre et d'étain qui contiennent plus qu'environ 14 % massique d'étain sont cassants, durs et présentent une surface argentée éclatante et fortement réfléchissante une fois polis.

Quand les alliages de cuivre sont étamés par immersion à chaud dans un bain d'étain en fusion, la surface du cuivre réagit avec l'étain et forme deux composés intermétalliques durs de couleur blanchâtre. Une couche de la phase ε (Cu_3Sn) se forme contre la surface de cuivre puis une couche externe de la phase η (Cu_6Sn_5) se forme sur la phase ε.

Sources : ASM International (1992); Meeks (1986, 1993a, 1993b).

Bronzes corroyés : les numéros UNS de divers bronzes forgés sont fournis dans le tableau 6.6.

Les bronzes corroyés modernes ayant une importance commerciale sont des alliages à une seule phase (phase α) qui titrent entre 1 et 10 % massique d'étain.

Les alliages de brasage sont formés de cuivre allié principalement soit à l'argent et au phosphore, soit uniquement au phosphore. Par définition, le brasage fort est une opération qui consiste à réunir deux métaux à température élevée (plus d'environ 450 °C). (Quand l'opération s'effectue à moindre température,

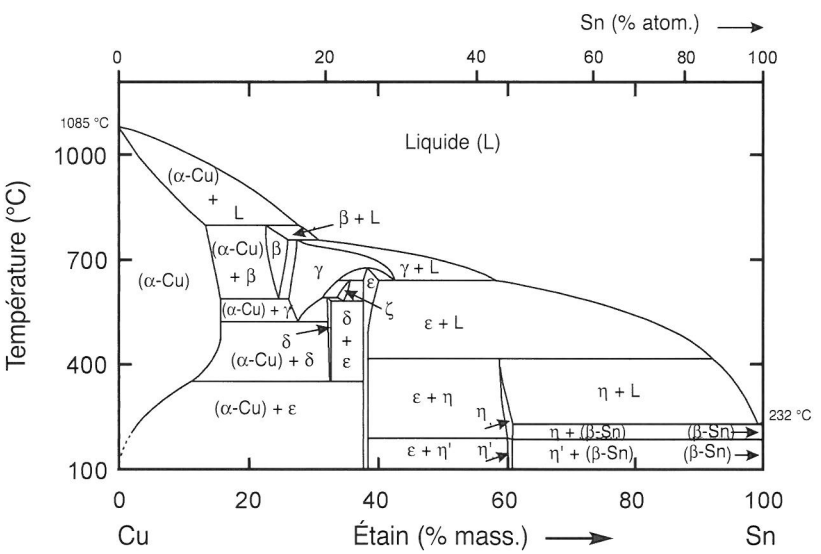

Figure 6.3. Diagramme de la phase d'équilibre du cuivre et de l'étain. L'échelle du bas exprime le pourcentage massique et celle du haut, le pourcentage atomique. Le composé intermétallique Cu_3Sn se trouve dans la phase ε, le $Cu_{31}Sn_8$ dans la phase δ et le Cu_6Sn_5 dans la phase η. D'après ASM International (1992).

on parle de brasage tendre.) Un joint de brasage fort est habituellement plus solide et plus stable qu'un joint de brasage tendre. Le cuivre et ses alliages se prêtent aisément au brasage fort, habituellement avec des alliages de brasage à base de cuivre. Comme dans le cas du brasage tendre, le brasage fort s'effectue à une température supérieure au point de fusion de l'alliage de brasage fort (métal d'appoint) et inférieure à celle de l'alliage des pièces à réunir. Le métal d'appoint ou de brasage fort est placé sur les surfaces à joindre ou près de celles-ci et prend la forme d'une bande, d'un fil ou d'une poudre. Sous l'effet de la chaleur, le métal d'appoint fond, remplit le creux (par action capillaire) et forme une liaison métallurgique entre les surfaces à réunir. Ces surfaces doivent être nettoyées avant d'être brasées et pendant le brasage, il faut se servir de flux pour empêcher l'oxydation des métaux.

Les bronzes d'aluminium sont formés de cuivre allié à entre 2 de 15 % massique d'aluminium. Ils présentent une bonne résistance à la corrosion en raison de la formation d'une couche superficielle adhérente d'oxyde d'aluminium qui stoppe l'oxydation. Cette pellicule rend ces alliages plus résistants à la corrosion, par rapport à d'autres alliages de cuivre, dans l'eau de mer. L'alliage de bronze d'aluminium C61550 est d'une couleur qui rappelle celle de l'or. La pièce de deux dollars canadienne, lancée en 1996, contient un noyau central en bronze d'aluminium (92 % massique de cuivre, 6 % massique d'aluminium, 2 % massique de nickel) tandis que le pourtour est en nickel.

Les bronzes au silicium sont en cuivre allié avec jusqu'à 4 % massique de silicium. Ces alliages sont très résistants et peuvent être utilisés à l'extérieur à des fins architecturales. Ainsi, les feuilles et plaques de l'alliage C65500 sont particulièrement recherchées parce qu'elles peuvent être écrouies sans devenir cassantes.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); Sequeira (2000); Zahner (1995b).

TABLEAU 6.6. BRONZES FORGÉS

Bronzes forgés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
bronzes phosphoreux	alliages de cuivre, d'étain et de phosphore	C50100–C52480
bronzes phosphoreux au plomb	alliages de cuivre, d'étain, de plomb et de phosphore	C53400–C55284
alliages de brasage	alliages de cuivre et de phosphore et alliages de cuivre, d'argent et de phosphore	C55180–C55284
—	alliages de cuivre, d'argent et de zinc	C56000
bronzes d'aluminium	alliages de cuivre et d'aluminium	C60800–C64210
bronzes au silicium	alliages de cuivre et de silicium	C64700–C66100
—	autres alliages de cuivre et de zinc	C66200–C69710

TABLEAU 6.7. BRONZES COULÉS

Bronzes coulés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
bronzes à l'étain	alliages de cuivre et d'étain	C90200–C91700
bronzes à l'étain au plomb	alliages de cuivre, d'étain et de plomb	C92200–C92900
bronzes à l'étain à fort titre de plomb	alliages de cuivre, d'étain et de plomb	C93100–C94500
bronzes à l'étain et au nickel	alliages de cuivre, d'étain et de nickel	C94700–C94900
bronzes d'aluminium	alliages de cuivre, d'aluminium et de fer et alliages de cuivre, d'aluminium, de fer et de nickel	C95200–C95900

Bronzes coulés : les numéros UNS de divers bronzes coulés modernes sont fournis dans le tableau 6.7.

Les bronzes coulés modernes servent à couler des statues (p. ex. C93200, 83 % massique de cuivre, 7 % massique d'étain, 7 % massique de plomb, 3 % massique de zinc) et pour fabriquer des roulements (p. ex. C93700, 80 % massique de cuivre, 10 % massique d'étain, 10 % massique de plomb).

Les alliages de cuivre qui contiennent de l'étain et du zinc sont souvent appelés bronze à canon (traditionnellement, ces alliages servaient de métal jaune pour couler les canons, d'où le nom). Le bronze à canon amirauté était l'alliage de rigueur pour les pompes et parties de valve dans l'usage maritime, et il existe encore aujourd'hui à titre d'alliage de bronze à canon moderne (p. ex. C90500, 88 % massique de cuivre, 10 % massique d'étain, 2 % massique

de zinc). Vers 1920, lorsque le coût de l'étain a augmenté, le zinc et le plomb ont été largement utilisés comme substituts. Cette tendance a donné lieu au populaire alliage de moulage C83600 (85 % massique de cuivre, 5 % massique d'étain, 5 % massique de zinc, 5 % massique de plomb).

Les métaux de cloche sont des alliages de cuivre riches en étain (contenant 15 à 25 % massique d'étain) dont on se sert pour couler des cloches; les plus vieux ont fait leur apparition dans les églises de l'Europe au VIII[e] siècle. La qualité du timbre de ces cloches est liée au titre d'étain de l'alliage, un titre de 25 % massique étant considéré comme idéal. Pendant le coulage, la formation d'oxydes d'étain est minimisée (pour éviter les sons discordants) par l'ajout de phosphore ou d'un autre désoxydant. L'un des exemples les plus célèbres d'un « métal de cloche » est l'énorme (13 760 kg) cloche de Westminster, à Londres (dite « Big Ben ») qui a été coulée par la Whitechapel Bell Foundry en 1858. Pour plus d'information sur cette cloche, visitez le site Web de la Whitechapel Bell Foundry (www.whitechapelbellfoundry.co.uk).

Les alliages de cuivre blanc argenté qui contiennent beaucoup d'étain sont appelés « alliages miroir » ou « métaux spéculaires ». Dans l'antiquité, les bronzes à forte concentration d'étain contenaient de 19 à 27 % massique d'étain et, souvent, du plomb. Les Romains et les Chinois s'en servaient pour fabriquer des miroirs à haut poli (quoique les Romains fabriquaient également des miroirs avec du cuivre allié à de faibles concentrations d'étain dont la surface était ensuite finie par étamage).

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001); Day (1991); Habashi (1998); Meeks (1993b); Sequeira (2000); Temple (1985); Twarog (1993).

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL

Le cuivre et le nickel sont miscibles de sorte que les alliages de cuivre et de nickel sont des alliages à une seule phase sur tout l'intervalle de composition (voir le diagramme de phases du cuivre et du nickel fourni à la figure 10.1, p. 138. Ces alliages, aussi appelés cupro-nickels, se distinguent par leur résistance à la ternissure et à la corrosion. Quand le titre d'étain dépasse 12 % massique, ces alliages sont argentés.

Alliages modernes : les alliages commerciaux de cuivre et de nickel contiennent entre 5 et 20 % massique de nickel. Les numéros UNS des alliages de cuivre et de nickel coulés et corroyés modernes sont fournis dans les tableaux 6.8 et 6.9.

TABLEAU 6.8. ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL CORROYÉS

Alliages de cuivre et de nickel corroyés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
cupro-nickels	alliages de cuivre et de nickel	C70100–C72950
maillechorts	alliages de cuivre, de nickel et de zinc	73500–C79830

TABLEAU 6.9. ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL COULÉS

Alliages de cuivre et de nickel coulés	Noms des familles UNS	Numéros UNS
cupro-nickels	alliages de cuivre, de nickel et de fer	C96200–C96950
maillechorts	alliages de cuivre, de nickel et de zinc	C97300–C97800

Les cupro-nickels modernes qui présentent la plus forte résistance à la corrosion en cas d'immersion sont le C70600 (90 % massique de cuivre, 10 % massique de nickel) et le C71500 (70 % massique de cuivre, 30 % massique de nickel). La résistance à la corrosion peut être rehaussée par l'ajout de quantités infimes de fer et de manganèse.

Sources : Breedis et Caron (1993); Copper Development Association (2001).

Pièces de monnaie : l'alliage C71300 (75 % massique de cuivre, 25 % massique de nickel) est caractérisé par une très bonne résistance à la ternissure et il sert à la fabrication de pièces de monnaie. Au Canada, par exemple, la pièce de cinq cents a été frappée dans cet alliage de cuivre et de nickel, de couleur argentée, de 1982 à 2000.

Source : Breedis et Caron (1993).

Maillechorts : les maillechorts sont des alliages riches en cuivre qui contiennent du nickel et du zinc et qui sont habituellement de couleur blanc argenté. Le nom « argentan » ou « argenton » porte à confusion (parce que ces alliages ne contiennent pas d'argent et au plus 30 % massique de nickel), mais est attribuable à la couleur blanc argenté de l'alliage, à sa capacité de poli brillant et à certaines de ses premières

le site Web d'Industrie Canada (www.ic.gc.ca); le ministère publie aussi un guide sur la Loi et le Règlement (http://strategis.ic.gc.ca/epic/internet/incb-bc.nsf/fr/cp01001f.html). Le Canada n'exige pas l'apposition d'un poinçon de qualité sur les objets faits de métaux précieux; par contre, si un métal précieux est poinçonné (p. ex. 18 ct, C, K ou Kt), il doit forcément porter également une marque de commerce enregistrée (à moins qu'il ne s'agisse du poinçon officiel d'un gouvernement étranger, comme le « hallmark » de la Grande-Bretagne).

Titrage : le titre exprime aussi la teneur d'or dans les alliages. Dans ce cas, la fraction en poids d'or est exprimée en parties par millier (ppm). À l'instar des carats, le titre rend compte uniquement de la teneur d'or et ne donne aucune indication de la nature des autres éléments de l'alliage. L'or pur (24 carats) a un titre de 1000 et l'or à 18 carats, de 750.

Le tableau 7.2 indique le carat, le titre et le pourcentage massique de plusieurs alliages d'or.

TABLEAU 7.2. ALLIAGES D'OR

Carats, fractions sur 24 (ct)	Titre, parties par 1000 (ppm)	Pourcentage massique, parties par 100 (% mass.)
24	1000	100
22	917	91,7
18	750	75
14	583	58,3
12	500	50
10	417	41,7

ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT

Un diagramme de phases des alliages d'or et d'argent a été présenté plus tôt (voir la figure 1.2, p. 8). Ces deux métaux sont entièrement miscibles et forment une solution solide à une seule phase à toutes les concentrations. Les atomes d'or ou d'argent se distribuent de manière aléatoire dans le solide pour former des structures cristallines désordonnées.

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE

Un diagramme de phases des alliages d'or et de cuivre a aussi été fourni plus tôt (voir la figure 1.5, p. 9). L'or et le cuivre sont entièrement miscibles à hautes températures, mais certaines compositions forment des structures ordonnées à faibles températures (ces points sont indiqués sur le diagramme de phases). La formation de ces structures ordonnées peut être bloquée par un refroidissement rapide (trempe) quand le matériau est chauffé à plus de 410 °C, mais le refroidissement lent ou un chauffage léger après la trempe (procédé qui s'appelle vieillissement) en permet la formation. Dans les structures ordonnées (aussi appelées composés intermétalliques), les atomes de cuivre et d'or occupent leur position de manière ordonnée plutôt qu'aléatoire. Par exemple, la structure ordonnée AuCu(I) présente des couches alternantes d'atomes d'or et de cuivre (voir la figure 1.6, p. 9). Certains alliages d'or et de cuivre (p. ex. Au–Cu à 18 carats) sont difficiles à travailler après la formation de la structure ordonnée AuCu.

Source : Selwyn (2000).

DORURE

La dorure consiste en l'application d'une fine couche d'or à la surface d'un autre matériau, y compris d'autres métaux. La stabilité d'un objet métallique qui a été doré dépend de l'épaisseur, de l'adhérence et de la porosité de l'or, facteurs qui eux-mêmes dépendent de la technique d'application de la dorure. Plusieurs de ces techniques sont décrites plus loin.

Sources : Lins (2000); Oddy (2000); Scott (2000).

DORURE EN PLAQUE

Cette technique de dorure primitive consiste à fixer une feuille d'or de plus de 1 µm d'épaisseur à une surface métallique par un moyen mécanique, par exemple par sertissage ou rivetage, ou en introduisant la feuille d'or dans des rainures. La dorure appliquée de cette façon n'est pas très adhérente et le métal sous-jacent risque donc d'être endommagé facilement.

Sources : Lechtman (1971); Oddy *et al.* (1990).

DORURE À LA FEUILLE

Dans le cas de cette technique, la dorure est appliquée sous forme de minces feuilles d'or (ou d'un alliage d'or); ces feuilles ont typiquement moins de 1 µm d'épaisseur. Les feuilles d'or pur sont très fragiles, au point qu'elles rompent sous leur propre poids; les feuilles d'or modernes mesurent 80 x 80 mm. Les feuilles de faux or (dit oripeau) sont faites d'alliages de cuivre et sont plus épaisses que les feuilles d'or; elles se vendent en feuilles mesurant 140 x 140 mm ou 160 x 160 mm. Quand on examine des objets dorés, si les feuilles d'or se chevauchent, c'est signe qu'elles ont été appliquées par dorure à la feuille. L'écart de chevauchement est indicateur de la taille approximative des feuilles et permet donc de deviner, dans une certaine mesure, s'il s'agit réellement de feuilles d'or ou d'une imitation.

ou par le titre. Ces deux systèmes indiquent uniquement la teneur d'or d'un alliage : ni l'un ni l'autre ne précise quels autres éléments sont présents.

Carat : le carat (ct ou C) exprime la fraction massique d'or dans un alliage d'or en fractions sur 24. Par exemple, l'or pur contient seulement de l'or; il contient donc 24 fractions d'or sur 24 (24/24 ou 1,00) et il est dit or à 24 ct. Pareillement, un alliage qui contient 18 fractions d'or sur 24 fractions (18/24 ou 0,75) est appelé or à 18 ct. Exprimé en pourcentage massique, l'or à 24 ct consiste en 100 % massique d'or et l'or à 18 ct, en 75 % massique d'or. La figure 7.4, rend compte des intervalles de concentration de l'or à 18 ct et à 12 ct. En général, plus le nombre de carats est élevé, plus le métal est mou.

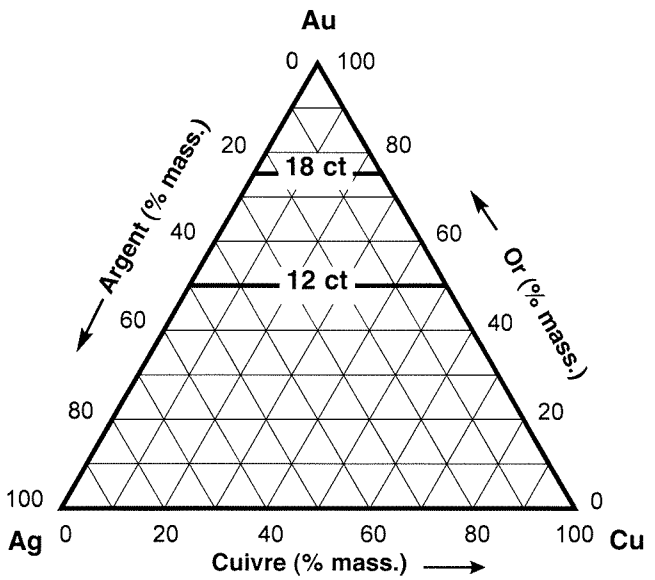

Figure 7.4. Les lignes continues qui coupent ce triangle de concentration marquent l'emplacement des alliages d'or à 18 carats et à 12 carats. D'après Selwyn (2000).

Comme ce système ne fait pas de distinction en fonction des éléments d'alliage présents, des alliages qui ont le même titre d'or peuvent être de différentes couleurs. Par exemple, la couleur de l'or à 18 ct peut varier du rouge (quand l'or est mêlé principalement avec du cuivre) au jaune (quand l'or est mêlé avec du cuivre et de l'argent) au vert tirant sur le jaune (quand l'or est mêlé principalement avec de l'argent).

Les États-Unis et le Canada se servent tous deux du système des carats pour décrire les alliages d'or. D'autres pays s'en servent également, quoique l'orthographe du mot peut varier, par exemple karat (symbole K ou Kt).

Bien des pays ont adopté des lois qui exigent que l'or pur et les alliages d'or soient discrètement identifiés par une ou plusieurs petites marques de poinçon. Cette pratique de poinçonnage des métaux précieux remonte à 1300 quand la Grande-Bretagne a adopté une loi exigeant que l'or (et l'argent) produit en Angleterre soit poinçonné (marque d'aloi) pour refléter si le titre en or (ou en argent) était égal ou supérieur à un étalon donné. Les étalons or en vigueur de 1300 à 1798 sont fournis dans le tableau 7.1 (le chapitre 11, « L'argent », contient des précisions sur les étalons argent).

TABLEAU 7.1. ÉTALONS OR

Date	Étalon or
1300–1477	81,3 % massique d'or (19,5 ct)
1477–1575	75,0 % massique d'or (18 ct)
1575–1798	91,7 % massique d'or (22 ct)*

* En Angleterre, l'or à 22 carats est appelé « *crown gold* » (or à couronne).

Tant que l'or (ou l'argent) satisfaisait la norme correspondante, il était marqué avec un « poinçon de titre », entre autres. Au début, le même poinçon de titre a servi pour l'argent et l'or [tête de léopard de 1300 à 1544 et le lion passant (où la tête du lion est tournée de côté) de 1544 à 1798]. Les poinçons distincts pour l'or et l'argent ont été introduits en 1798; à compter de cette date, l'or de qualité supérieure est frappé d'une couronne suivie d'un chiffre correspondant au carat et celui de qualité inférieure, seulement du nombre de carats.

Selon les exigences de l'époque, d'autres poinçons complétaient parfois le poinçon de titre. À compter de 1363, un « poinçon du maître » ou « poinçon de fabricant », précisant le nom ou les initiales de l'artisan, est exigé. Un « poinçon de communauté » a été ajouté lors de l'ouverture d'un nouveau centre (autre que Londres) d'essai de l'or et de l'argent. Enfin, un « poinçon de date », notant l'année de l'essai de l'alliage, a été ajouté en 1578 (la figure 11.1, p. 144 du chapitre 11 « L'argent », présente des exemples de quelques poinçons).

Au Canada, les normes de qualité et de poinçonnage des objets faits de métaux précieux sont régies par la *Loi sur le poinçonnage des métaux précieux* et le *Règlement sur le poinçonnage des métaux précieux*, dont l'administration relève d'Industrie Canada [pour plus d'information sur la Loi et le règlement connexe, voir

fonction de la concentration respective des éléments présents. Les bijoutiers emploient les expressions « or rouge » (alliages d'or et de cuivre), « or vert » (alliages d'or et d'argent), « or jaune » (alliages d'or, de cuivre et d'argent) et « or blanc » (alliages d'or, de cuivre et d'argent additionnés de nickel ou de palladium) pour désigner ces distinctions de couleurs et mettent souvent ces différentes teintes à contribution dans leurs créations (voir la figure 7.1).

Le diagramme ternaire fourni à la figure 7.2, illustre la gamme de couleurs de l'or allié à l'argent ou au cuivre. Chaque coin correspond à un métal pur et chaque axe

Figure 7.1. Un anneau en or formé de bandes d'or rouge, d'or blanc et d'or jaune à 18 carats. Photo fournie par Alyea's Jewellers à Ottawa (Canada). [Voir planche ne couleur p. 91.]

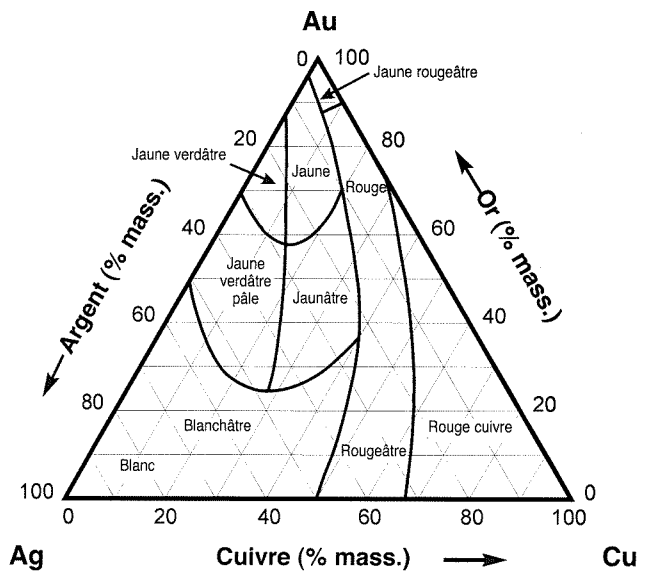

Figure 7.2. Les intervalles de composition correspondant aux diverses couleurs des alliages d'or, d'argent et de cuivre. Les concentrations d'or, d'argent et de cuivre, exprimées en pourcentage massique, sont indiquées sur les côtés du triangle. D'après Wise (1964).

délimitant le triangle définit les concentrations des mélanges de seulement deux éléments. Par exemple, la ligne du côté gauche du triangle (qui joint les coins marqués Au et Ag) représente les mélanges d'argent et d'or en diverses concentrations. Sur cet axe, les concentrations sont exprimées en pourcentage massique d'argent. À mesure que l'argent est ajouté à l'or, la couleur progresse du jaune à divers tons de vert jaunâtre et enfin au blanc de l'argent pur. À mesure que le cuivre est ajouté à l'or, la couleur de l'alliage progresse du jaune au rouge rosé du cuivre pur.

Chaque point qui se trouve dans le triangle correspond à une composition d'alliage différente. Ainsi, la figure 7.3, indique l'emplacement d'un alliage titrant 20 % massique d'argent, 30 % massique de cuivre et 50 % massique d'or. La composition de l'or en n'importe quel point du triangle peut être déterminée en suivant la ligne qui court parallèlement au coin marqué Au et en lisant la concentration en or sur un axe ou l'autre. Dans cette figure, la ligne qui joint les coins de l'or et du cuivre indique le poucentage massique de l'or. L'autre ligne (qui joint les coins de l'or et de l'argent) indique le pourcentage massique d'argent (autrement dit, la concentration en or égale 100 moins le pourcentage massique d'argent).

Sources : Cretu et van der Lingen (1999); Drost et Haußelt (1992); Wise (1964).

TITRE D'OR DES ALLIAGES

La proportion (pourcentage massique) d'or que contient un alliage d'or est exprimée en carats

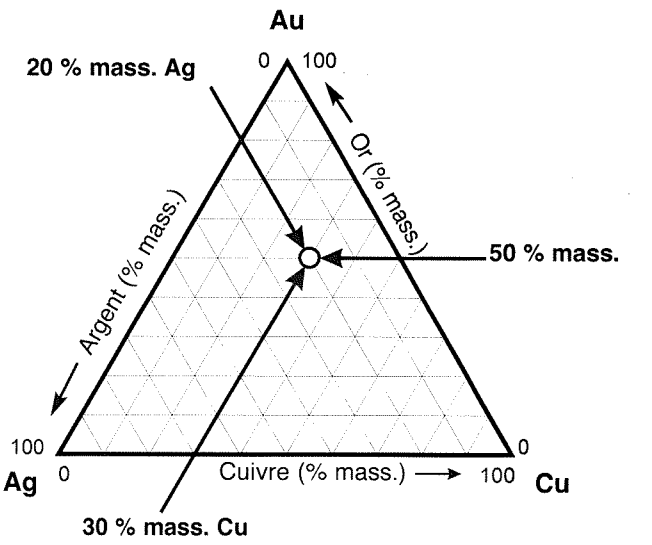

Figure 7.3. Le point indiqué dans ce triangle de concentration correspond à un alliage titrant 20 % massique d'argent, 30 % massique de cuivre et 50 % massique d'or. D'après Selwyn (2000).

7 L'OR (Au)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Au^{1+} (aureux) Au^{3+} (aurique)	196,97	19,3	1064	2856	$14,2 \times 10^{-6}$	P00001–P00999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

L'or est l'un de huit métaux précieux [les autres sont l'argent (Ag) et les six métaux de la mine du platine — le platine (Pt), le ruthénium (Ru), l'osmium (Os), le rhodium (Rh), l'iridium (Ir) et le palladium (Pd)]; à l'état pur, il est jaune et non magnétique. L'or est mou, facile à travailler, ne ternit pas et résiste à la corrosion dans la plupart des milieux. Pour le rendre plus dur et augmenter son utilité, il est commun de l'allier au cuivre ou à l'argent.

Pour plus d'information sur l'or, voir le site Web du World Gold Council (www.gold.org).

Source : Grimwade (1985).

ORIGINE

L'or existe sous forme relativement pure à l'état naturel. (Les premiers chimistes ont tenté en vain de mettre la main sur la « pierre philosophale » qui aurait le pouvoir, selon la légende, de transformer les métaux non précieux en or.) Au fil des années, de grandes ruées vers l'or se sont produites en Californie (1849), en Australie (1851) et au Yukon (1898). Aujourd'hui, l'Afrique du Sud est la principale source d'or. L'or natif (or placérien) a été découvert pour la première fois au Canada, en 1823, dans les ruisseaux de la Beauce, au Québec. Plus tard, on en trouverait également en Nouvelle-Écosse, en Colombie-Britannique, en Ontario et au Yukon.

Source : Grimwade (1985).

EMPLOI

Les civilisations anciennes associaient le jaune vif de l'or à la couleur du soleil et comme la couleur de l'or ne s'altérait pas, elles s'en servaient pour fabriquer des parures. En raison de sa rareté, l'or est rapidement devenu un symbole de pouvoir et de richesse. Il a fini par être utilisé comme monnaie et pour dorer d'autres objets fabriqués avec des matériaux moins précieux. Aujourd'hui, l'or est utilisé pour les bijoux, les parures, les pièces de monnaie, la dorure (p. ex. les feuilles d'or appliquées sur les cadres, l'électrodéposition d'or sur l'argent sterling et les alliages de cuivre), en dentisterie (p. ex. couronnes, obturations), pour les dispositifs électroniques (p. ex. circuits imprimés), en architecture et en génie (p. ex. pellicules d'or appliquées sur des vitres ou sur la visière des casques de pompier) et en médecine.

Source : Selwyn (2000).

ALLIAGES ET PLACAGE

L'or est généralement allié à d'autres éléments (le plus souvent l'argent et le cuivre) pour en augmenter la dureté. Les anciens alliages d'or et d'argent étaient appelés électrum ou or blanc; ils étaient généralement vert pâle ou argentés et titraient plus de 30 % massique d'argent. Aujourd'hui, la désignation « or blanc » est réservée aux alliages qui consistent principalement en de l'or mêlé avec du cuivre ou de l'argent auxquels on ajoute suffisamment de nickel ou de palladium pour supprimer la coloration jaune; ces alliages modernes sont blancs et ont été mis au point comme alternative au platine. Quand les alliages d'or titrent 10 à 90 % massique de cuivre, on parle de tumbaga, qui est généralement associé aux objets en or des cultures anciennes de l'Amérique du Sud.

Sources : Cretu et van der Lingen (1999); Drost et Haußelt (1992); Scott (1983).

COULEUR

À l'état naturel, l'or contient généralement de l'argent (5 à 45 % massique) et du cuivre (0,1 à 5 % massique) et est jaune. La couleur de ses alliages varie en

sur une sculpture de bronze puis sur les lettres de plomb encastrées dans la pierre du socle; le contact direct entre le métal cuivre plaqué et le plomb provoque la formation de cellules galvaniques ponctuelles et accélère la corrosion du plomb. L'utilisation de laine d'acier et de brosses en acier sur les alliages de cuivre peut aussi causer des problèmes. Outre le fait que l'acier, plus dur que l'alliage de cuivre, égratigne celui-ci, le brossage peut aussi enfoncer de petits morceaux de fer dans l'alliage de cuivre, morceaux qui ensuite rouilleront et causeront la formation de taches brunes laides sur le cuivre.

Sources : Baboian (1990); Lins (1985); Sequeira (2000); Zahner (1995a).

TACHES D'ENTREPOSAGE OU D'EAU

Les taches d'eau se forment faute de séchage complet des alliages de cuivre fraîchement nettoyés ou là où les dernières gouttes s'évaporent. Des taches peuvent aussi se former sur des pièces en alliages de cuivre empilées lorsque l'eau emprisonnée entre ces pièces condense (c'est ce que l'on appelle des taches d'entreposage). Les taches d'eau peuvent présenter des teintes de polarisation allant du jaune au mauve et leur apparence peut être marbrée. Ces taches peuvent même être noires. Pour plus d'information sur les taches, voir le chapitre 2, « La corrosion ».

Sources : Brock (2001); Mattsson et Holm (1982); Zahner (1995a).

TOXICITÉ

Le cuivre est un élément essentiel à la survie de l'être humain et de la plupart des autres êtres vivants, mais il est toxique pour la majorité des champignons et des algues et pour certaines bactéries en quantités infimes. C'est pour cette raison que le métal cuivre sert souvent à revêtir la coque des navires pour prévenir la croissance d'algues, de bernacles et d'autres organismes aquatiques. Les composés du cuivre entrent aussi dans la composition des peintures antisalissures marines et le sulfate de cuivre est un algicide commun.

Même si on ne considère pas que le cuivre et ses composés posent de danger grave pour la santé humaine, il demeure qu'ils peuvent être nocifs en fortes doses. L'ingestion accidentelle d'importantes quantités de sels de cuivre peut causer un empoisonnement, comme on l'a constaté au XVIII^{e} siècle lorsque des gens étaient empoisonnés par de la nourriture contaminée par du vert-de-gris. L'inhalation des vapeurs de cuivre peut causer la fièvre des vapeurs de métal tout comme l'inhalation des vapeurs de zinc. Dans les installations de plomberie, la dissolution du plomb contenu dans les alliages de cuivre contenant du plomb ou dans la brasure de plomb et d'étain peut être source d'inquiétude. Des composés du cuivre toxiques ont aussi été utilisés pour préserver le bois (p. ex. arséniate de cuivre chromaté, naphthénate de cuivre).

Sources : George (1993); Scott (2002); Zahner (1995a, 1995b).

Sources : Chase (1994); Gettens (1970); Meeks (1986, 1993a); Robbiola *et al.* (1993, 1998a, 1998b); Scott (2002); Strandberg *et al.* (1997).

Dézincification : la corrosion des alliages de cuivre et de zinc (laitons) qui titrent plus de 15 % massique de zinc peut causer l'élimination sélective du zinc (c.-à-d. dézincification). Quand cela se produit, le laiton jaune poli change de couleur, passant du jaune de l'alliage de cuivre et de zinc au rose du cuivre résiduel.

Les laitons à une seule phase α qui titrent moins de 15 % massique de zinc sont résistants à la dézincification, mais ceux qui titrent plus de 15 % massique de zinc y sont susceptibles — susceptibilité qui augmente parallèlement avec le titre de zinc. Dans ces laitons α, la perte de zinc affecte uniformément l'ensemble de la surface. La taille et la forme d'un objet dézincifié ne changent pas, mais le métal est moins dense. La surface de l'objet semble poreuse et présente la couleur rose saumon caractéristique du métal cuivre (quoique celle-ci soit parfois dissimulée par les produits de corrosion). On remarque parfois la dézincification (c.-à-d. des parties roses) sur les plaques de bas de porte en laiton jaune poli lorsque ces portes, pendant l'hiver, sont régulièrement éclaboussées par l'eau salée résultant de l'emploi de produits de déglaçage. Il est possible d'atténuer cette dézincification en ajoutant à l'alliage de faibles quantités d'étain (~1 % massique) ainsi que d'infimes quantités (~0,04 % massique) d'arsenic, de phosphore ou d'antimoine; c'est d'ailleurs cet effet inhibiteur qui a abouti à la mise au point des laitons amirauté.

Dans les alliages de cuivre et de zinc biphasés (qui contiennent donc les phases α et β), la phase β est plus active et donc celle qui se corrode de préférence. Le métal peut alors contenir des parties discrètes où il y a eu pénétration, ce qui laisse des parties de cuivre poreux. L'ajout de 1 % massique d'étain est un moyen efficace de prévenir la lixiviation sélective de la phase β; cet effet inhibiteur a abouti à la mise au point du laiton naval.

À cause du risque de dézincification, il est important de confirmer la présence de zinc dans les objets en alliages de cuivre avant d'entreprendre des traitements de restauration qui font intervenir des immersions prolongées. Ces traitements, qui ont pu être conçus pour les alliages de cuivre et d'étain, pourraient causer des problèmes dans le cas des alliages de cuivre et de zinc.

Sources : Breedis et Caron (1993); Brock (2001); Hughes (1993); Scott (2002); Sequeira (2000); Weisser (1975).

CORROSION GALVANIQUE

Le cuivre et ses alliages sont habituellement plus nobles par rapport aux autres métaux communs (p. ex. aluminium, fer, plomb, étain, zinc) qui ont des applications industrielles et architecturales. Lorsque des grandes plaques de cuivre sont en contact direct avec des petites attaches faites de métaux plus actifs (p. ex. fer, aluminium, acier galvanisé), la vitesse de corrosion des attaches augmente et le cuivre bénéficie alors d'une protection cathodique. Pour cette raison, on évite dans l'industrie des revêtements de se servir d'attaches en fer, en aluminium ou en acier galvanisé pour fixer les toits en cuivre.

Dans le cas des sculptures de bronze conservées à l'extérieur, la corrosion galvanique due à un contact direct entre l'alliage de cuivre et le fer peut causer de gênantes taches de fer et un grave problème de rouille. Autrefois, on se servait communément de ferrures d'attache pour fixer les sculptures sur leur socle et comme supports internes (c'est le cas, par exemple, de la statue de la Liberté à New York). Cependant, la rouille poussée des armatures de fer internes peut endommager l'alliage de cuivre voisin, surtout quand la rouille est confinée. La formation de la rouille exerce des forces destructrices énormes sur les matériaux voisins et peut causer la fissuration du bronze métallique adjacent. La rouille poussée des boulons en fer peut gravement affaiblir les attaches, comme on le constate dans le cas de la lourde (24 489 kg) et haute (11 m) statue de William Penn fichée sur la tour de l'hôtel-de-ville de Philadelphie. Quand il est impossible d'éviter un contact direct entre les métaux (p. ex. armatures de fer dans le cas des sculptures de bronze), il y a moyen de minimiser la corrosion galvanique en substituant au fer un métal proche de l'alliage de cuivre dans la série galvanique (p. ex. un acier inoxydable de type 316L, UNS S31603). Pour plus d'information sur la série galvanique, voir le chapitre 2, « La corrosion ».

Les ions cuivre dissous peuvent également causer la corrosion accélérée des métaux moins nobles. Par exemple, si une solution contenant des ions cuivre s'écoule sur un métal moins noble, les ions cuivre peuvent être réduits en métal cuivre alors que le métal moins noble se corrode et que ses ions passent dans la solution. Ce phénomène peut se produire quand de l'eau de pluie s'écoule d'abord

y compris bien des produits commerciaux qui contiennent de l'ammoniaque, dont produits de nettoyage, cires pour le cuivre et le laiton et adhésifs et mastics à base d'acrylique (qui sont habituellement stabilisés avec de l'ammoniaque).

La corrosion sous contrainte est un mécanisme de corrosion qui cause la fissuration de certains alliages, et notamment les laitons, en présence d'une contrainte (voir l'exemple de corrosion sous contrainte du clairon à la figure 6.9). Les alliages de cuivre qui sont susceptibles de fissuration sous contrainte sont généralement aussi ceux qui sont susceptibles de lixiviation sélective. Par exemple, la phase α des alliages de cuivre et de zinc (laitons α) qui contiennent plus qu'environ 15 % massique de zinc ont cette susceptibilité et celle-ci augmente à mesure que le titre de zinc augmente jusqu'à 40 % massique. Les alliages de cuivre qui sont les plus résistants à la fissuration causée par la corrosion sous contrainte sont ceux de cuivre et de nickel.

L'ammoniaque stimule la corrosion sous contrainte parce qu'elle forme des complexes solubles avec

Figure 6.9. Fissure causée par la corrosion sous contrainte d'un clairon en laiton fabriqué par Snow of London (collection Bate, Université d'Oxford, nº 70). Photo fournie par l'Université d'Oxford.

les ions cuivre(I) et cuivre(II). Quand le cuivre est exposé à des solutions aqueuses qui contiennent de l'ammoniaque, l'oxygène dissous présent, le cas échéant, réagit avec le cuivre et forme des ions cuivre(I) qui réagissent alors avec l'ammoniaque pour former le complexe de cuivre(I) suivant :

$$2Cu(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O + 4NH_3(g) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

L'oxygène dissous peut alors oxyder les complexes de cuivre(I) en complexes de cuivre(II) :

$$2[Cu(NH_3)_2]^+ + {}^1/_2O_2(g) + H_2O + 4NH_3(g) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Le complexe de cuivre(II) peut désormais être réduit en complexe de cuivre(I) en réagissant avec le métal cuivre qui demeure :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu(s) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+$$

Cette réaction de réduction entretient le mécanisme de corrosion. On considère que l'ensemble de la réaction est autocatalytique dans la mesure où la réaction de réduction du complexe de cuivre(II) et d'ammoniaque libère plus d'ions cuivre(I) en solution et que ceux-ci sont ensuite oxydés en ions cuivre(II), ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion. D'autres solutions peuvent aussi causer la fissuration des alliages de cuivre associée à la corrosion sous contrainte (p. ex. citrates, tartrates, nitrites, carbonates, phosphates et amines).

Sources : Breedis et Caron (1993); Brock (2001); Mattsson et Holm (1982); Sequeira (2000); Zahner (1995b).

LIXIVIATION SÉLECTIVE

La lixiviation sélective désigne l'élimination sélective ou préférentielle de l'élément le plus chimiquement actif d'un alliage, laissant un dépôt poreux et peu résistant de l'élément le plus noble. Ce mécanisme affecte maints alliages de cuivre, p. ex. la perte sélective de l'aluminium dans les alliages de cuivre et d'aluminium (que l'on appelle désaluminisation) et la perte sélective du nickel dans les alliages de cuivre et de nickel (que l'on appelle dénickélification). Les alliages de cuivre et d'étain, selon les concentrations relatives de cuivre et d'étain présentes, peuvent être sujets à l'élimination sélective du cuivre (décuprification) ou à l'élimination sélective de l'étain (déstannisation). Comme le mécanisme de cette réaction est complexe, on recommande de consulter les ouvrages cités en référence pour obtenir plus de précisions.

de sodium (carbonate de sodium équimolaire et bicarbonate de sodium), la réduction électrochimique dans un électrolyte d'hydroxyde de sodium et le décapage dans du glycérol alcalin (hydroxyde de sodium additionné de glycérine), du sel de Rochelle alcalin (hydroxyde de sodium additionné de tartrate de potassium et de sodium) ou du Calgon (hexamétaphosphate de sodium)]. Les ions sodium peuvent aussi être libérés par un matériau instable qui se trouve en contact avec l'alliage de cuivre. Un verre instable, par exemple, peut se couvrir d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium sous forme d'ions alcalins non combinés (p. ex. Na^+, K^+) dans l'échange du verre avec les ions H^+ de l'eau.

Les ions sodium qui demeurent, le cas échéant, peuvent réagir avec l'humidité ambiante et former de l'hydroxyde de sodium ou avec d'autres gaz présents dans l'atmosphère (p. ex. dioxyde de carbone, acide acétique) et former une efflorescence poudreuse blanche (p. ex. carbonate de sodium, acétate de sodium trihydraté). L'hydroxyde de sodium est extrêmement hygroscopique et, à température ambiante, absorbe l'humidité présente dans l'air dès que le taux d'humidité relative dépasse environ 10 %. Les solutions d'hydroxyde de sodium peuvent absorber rapidement le dioxyde de carbone présent dans l'air et précipitent en carbonate de sodium. Les solutions d'hydroxyde de sodium peuvent aussi absorber l'acide acétique (p. ex. dégagé par le bois qui se trouve à proximité) et précipitent en acétate de sodium (éthanoate de sodium).

Les ions sodium résiduels peuvent aussi réagir avec les ions cuivre pour former des produits de corrosion nouveaux qui sont de diverses teintes de bleu. On a relevé la présence de deux tels composés de cuivre et de sodium sur des alliages de cuivre : d'une part, la chalconatronite, de couleur bleu ou bleu-vert et dont les taches de couleur bleu pâle, caractéristique d'une corrosion active, ont été confondues avec la maladie du bronze. La formation de la chalconatronite pourrait être liée à la présence d'un ion carbonate complexe de cuivre(II) $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ qui fait virer les solutions qui le contiennent d'un bleu profond. D'autre part, un autre composé soit bleu pâle, soit turquoise, et qui est associé avec la mise en réserve ou l'exposition dans un milieu pollué par de l'acide acétique (éthanoïque). On continue de tenter de caractériser entièrement cette matière que l'on a décrite comme étant un acétate et carbonate de cuivre et de sodium (carbonate et éthanoate de cuivre et de sodium) dont la formule approximative est $CuNa(CH_3CO_2)(CO_3)$.

Sources : Bradley et Thickett (1999); Franzon (2000); Gettens et Frondel (1955); Horie et Vint (1982); MacLeod (1987a, 1987b); Merk (1978); Newton et Davison (1989); Oddy et Hughes (1970); Organ (1963); Paterakis (1999, 2003); Pollard *et al.* (1990); Strahan (1986); Tennent et Baird (1992); Thickett et Odlyha (2000); Thickett *et al.* (1998); Waller (1992); Weisser (1987).

CORROSION ASSOCIÉE À LA DÉGRADATION DU CAOUTCHOUC DUR (ÉBONITE, VULCANITE)

Les instruments scientifiques anciens et les objets historiques associés à la télégraphie et à la radio peuvent être composés de pièces en alliages de cuivre ainsi que des parties en caoutchouc dur. Quand ce caoutchouc se dégrade, l'élément soufre peut s'oxyder en acide sulfurique et causer la corrosion du cuivre. Pour plus d'information sur les problèmes de corrosion associés à la dégradation du caoutchouc dur, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Source : Bacon (1988).

CORROSION CAUSÉE PAR DES ACIDES GRAS

Les savons de cuivre se forment lorsque les alliages de cuivre sont en contact avec des acides gras libres. On a noté la présence de tels savons sur des alliages de cuivre qui avaient été en contact avec du cuir, sur des sculptures de bronze enduites de cire d'abeille et sur des pigments de laiton en paillettes servant à colorer le papier eutourant les crayons de cire (des savons de zinc étaient aussi présents sur ces paillettes). Pour plus d'information sur la formation des sels métalliques, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Sources : Burmester et Koller (1987); Helwig *et al.* (2001); Robinet et Corbeil (2003); Schrenk (1991, 1994); Sirois *et al.* (2002, 2003a); Tilbrooke (1980).

AMMONIAQUE ET CORROSION SOUS CONTRAINTE (FISSURANTE)

L'ammoniaque nuit aux alliages de cuivre parce qu'elle peut causer une corrosion uniforme et, dans le cas de certains alliages, une corrosion sous contrainte. En présence d'oxygène et d'humidité, le cuivre et ses alliages réagissent avec l'ammoniaque pour former des ions complexes cuivre(I) et ammonium, et cuivre(II) et ammonium, solubles. Bien des composés de cuivre(I) et de cuivre(II), même ceux qui ne sont que légèrement solubles dans l'eau, sont dissous par l'ammoniaque en raison de la stabilité de ces complexes. Il faut donc éviter tout contact entre les alliages de cuivre et les solutions contenant de l'ammoniaque,

les chlorures et hydroxydes de cuivre(II) solides. En présence d'une faible quantité de nantokite, la corrosion pourrait arrêter une fois les ions chlorure intégrés aux chlorures et hydroxydes de cuivre(II) solides. Cependant, si la couche de nantokite présente sur des alliages de cuivre archéologiques est épaisse, cela peut suffire à causer la corrosion de tout le métal qui reste et à provoquer la destruction totale de l'objet.

Sources : Gilberg (1988); McNeil et Mohr (1992a); McNeil et Selwyn (2001); Organ (1970); Pollard *et al.* (1989, 1992); Richardson (1993); Scott (1990, 2000a, 2002); Strandberg et Johansson (1998).

MALADIE DU BRONZE NON TRADITIONNELLE

Traditionnellement, la maladie du bronze a été associée aux alliages de cuivre archéologiques, à l'accumulation de nantokite pendant l'enfouissement et à la formation de chlorures et hydroxydes de cuivre à la suite de l'oxydation et de l'hydrolyse de la nantokite une fois les objets mis au jour. Cependant, les ions chlorure peuvent aussi causer la corrosion du cuivre et provoquer des symptômes de la maladie du bronze sur des alliages de cuivre non archéologiques qui se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur. Ce type de corrosion est dû à l'exposition à un électrolyte qui contient des ions chlorure dissous et la nantokite peut se former, comme produit intermédiaire, pendant cette réaction.

Les alliages de cuivre (p. ex. sculptures de bronze) placés à l'extérieur sont souvent exposés à des solutions contenant des ions chlorure (p. ex. eau de mer ou sels de déglaçage) et il n'est pas rare de relever sur ces objets des chlorures et hydroxydes de cuivre [les symptômes (c.-à-d. les produits de réaction) de la maladie du bronze]. Quoique la formation de ces chlorures et hydroxydes de cuivre puisse résulter de la formation de la patine d'origine, il est plus probable qu'ils soient attribuables à la corrosion du cuivre en réaction à des ions chlorure présents dans le milieu. L'identification occasionnelle de nantokite sur ces objets prouve que les couches de corrosion externes l'ont isolée de l'humidité ambiante.

Les alliages de cuivre conservés à l'intérieur ne sont normalement pas exposés à des solutions qui contiennent des chlorures. Malgré tout, on relève souvent la présence de chlorures et hydroxydes de cuivre dans la patine et dans les taches de corrosion ponctuelle présentes sur les objets (quoiqu'il soit alors beaucoup plus rare de trouver de la nantokite). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les sculptures faites d'alliages de cuivre sont habituellement patinées au moyen de produits chimiques et, souvent, avec des solutions qui contiennent des chlorures. Lorsqu'une patine à base de chlorures a été employée, elle peut contenir de la nantokite contre la surface du métal ou des résidus de solution qui n'ont pas réagi. Tant que la nantokite et les produits chimiques résiduels ne sont pas en contact avec de l'air humide, ils ne réagiront pas, mais tout changement qui entraîne leur exposition à de l'air humide peut permettre le déclenchement de nouveaux mécanismes de corrosion. Cette exposition peut prendre la forme d'une exposition fortuite à de l'air humide ou de dommages (ou fissures) de la patine superficielle qui permet l'exposition des couches sous-jacentes à l'air humide. La sculpture intitulée *The Sun*, de R. Lippold, qui se trouve au Metropolitan Museum of Art de New York constitue un exemple de « maladie du bonze » sur une sculpture moderne conservée à l'intérieur. Cette sculpture est en fil de bronze doré. Au cours des années, le fil s'est recouvert de pustules vertes qui défigurent l'œuvre et les fils ont commencé à briser. On a relevé la présence de nantokite et de paratacamite (probablement de la clinoatacamite) dans les produits de corrosion.

Sources : Flotte et Dommermuth (2000); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a); Weisser (1987); Woods et Garrels (1986b).

CORROSION CAUSÉE PAR LA CONTAMINATION AU SODIUM

Dans certains cas, une corrosion inhabituelle et parfois inattendue, contenant du sodium et de couleur bleu tirant sur le bleu-vert ou blanche, se remarque sur les objets en alliages de cuivre mis en réserve ou exposés dans les musées.

Ces produits de corrosion bleus peuvent être des résidus provenant du milieu d'enfouissement. Les sols égyptiens, par exemple, sont riches en carbonates de sodium hydratés (p. ex. le minéral natron); la présence du rare minéral chalconatronite a d'ailleurs été notée l'une des premières fois qu'elle a été décelée sur un alliage de cuivre provenant d'Égypte. Toutefois, ces produits de corrosion qui contiennent du sodium peuvent aussi provenir de sources d'ions sodium autres que celles présentes dans le milieu d'enfouissement, p. ex. des résidus de produits chimiques à base de sodium ayant servi à traiter un objet en alliage de cuivre et qui n'ont pas été correctement rincés [les traitements à base de sodium incluent, par exemple, le fait de tremper un objet dans du carbonate de sodium ou du sesquicarbonate

cause de telle maladie était attribuée à une infection fongique ou bactérienne. Toutefois, on sait aujourd'hui que cette forme de corrosion est causée par une contamination par des chlorures. Selon D.A. Scott, la maladie du bronze se résume à l'interaction entre des espèces contenant des chlorures et présentes dans la patine du bronze, d'une part, et l'humidité et l'air d'autre part (1990) ainsi qu'à la détérioration progressive des alliages de cuivre anciens causée par la présence d'un chlorure cuivreux (la nantokite) tout près de la surface métallique qui demeure, quelle qu'elle soit (2002).

La nantokite, un chlorure de cuivre(I) à la texture cireuse et de couleur grise (voir l'exemple fourni à la figure 6.7), est la principale source d'espèces contenant des chlorures dans la couche de corrosion des alliages de cuivre archéologiques. Tant que la nantokite est isolée de l'air ambiant par les couches externes de corrosion, il ne se produit aucune réaction. Par contre, si les couches externes qui recouvrent la nantokite se fissurent, s'endommagent ou même sont supprimées, la nantokite est exposée au milieu. Elle peut alors réagir avec l'humidité présente dans l'air et former des chlorures et hydroxydes de cuivre — symptômes de la maladie du bronze. Un schéma de la maladie du bronze est présenté à la figure 6.8.

Scott (1990) a avancé la réaction suivante pour expliciter l'oxydation et l'hydrolyse de la nantokite :

$$4CuCl(s) + O_2(g) + 4H_2O \rightarrow 2Cu_2Cl(OH)_3(s) + 2H^+ + 2Cl^-$$

Figure 6.7. La partie gris pâle de cette fibule (MRO 959.91.22) est de la nantokite, principale cause de la maladie du bronze dans le cas des alliages de cuivre archéologiques. La grande partie grise est entourée de petites parties rougeâtres, de la cuprite, et de parties du vert vif typique des chlorures et hydroxydes de cuivre. Photographie par S. Stock, fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MOR. [Voir planche couleur p. 91.]

Cette réaction donne des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) verts qui ont l'apparence des dépôts poudreux verts caractéristiques de la maladie du bronze. L'analyse des produits de corrosion contenus dans ces dépôts révèle l'un ou plusieurs chlorures et hydroxydes de cuivre (p. ex. atacamite, clinoatacamite, paratacamite) (ces chlorures et hydroxydes de cuivre présentent des stabilités thermodynamiques semblables et la formation de l'un ou l'autre est fonction des conditions ambiantes). On pense que la formation d'acide chlorhydrique (HCl) stimule la corrosion du métal qui demeure, éventuellement selon la réaction suivante :

$$2Cu(s) + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2CuCl(s) + H_2(g)$$

ce qui produit plus de nantokite (CuCl).

Strandberg et Johansson (1998) ont proposé une autre réaction d'oxydation et d'hydrolyse de la nantokite, à savoir :

$$6CuCl(s) + 1^1/_2O_2(g) + 3H_2O \rightarrow 2Cu_2Cl(OH)_3(s) + 2Cu^{2+} + 4Cl^-$$

Les produits de cette réaction sont les chlorures et hydroxydes de cuivre(II), et le chlorure de cuivre(II) soluble $CuCl_2$, qui peuvent réagir avec le métal cuivre qui demeure selon la réaction suivante :

$$2Cu(s) + 2Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow 4CuCl(s)$$

Une fois de plus, le produit de la réaction est la nantokite (CuCl).

Dans un cas comme dans l'autre, les ions chlorure sont graduellement supprimés à mesure qu'ils se lient dans

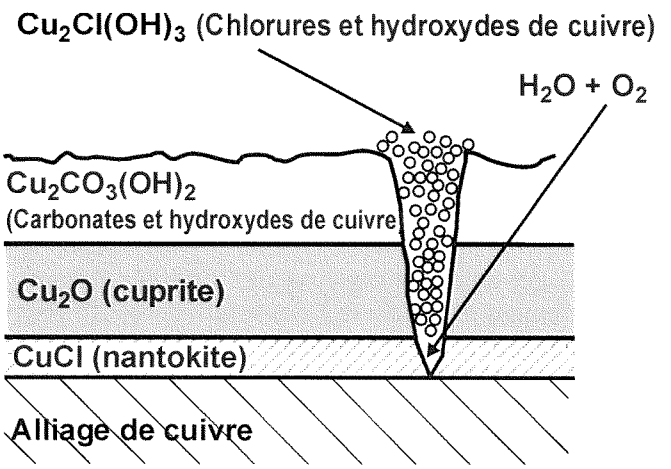

Figure 6.8. Schéma de la maladie du bronze sur les alliages de cuivre archéologiques. D'après Organ (1970).

qui se manifeste une fois l'objet mis au jour (des précisions sur la maladie du bronze sont fournies ci-dessous, à la rubrique consacrée à la corrosion survenant après la mise au jour).

Sources : Brock (2001); Fabrizi et Scott (1987); Gettens (1970); Jambor *et al.* (1996); MacLeod (1991); McNeil et Little (1991); Paterakis (2000); Scott (2000a, 2002).

Phosphates : on a relevé la présence de deux sels de phosphate de cuivre(II) sur des alliages de cuivre archéologiques: la libethénite et la sampléite. Des os ou des sols riches en phosphate (p. ex. en Égypte) pourraient être la source des ions phosphate dans le milieu d'enfouissement.

Sources : Fabrizi et Scott (1987); Fabrizi *et al.* (1989); Gettens (1970); Griffin (2000); Scott (2000b, 2002).

Hydroxydes : on a noté la présence de spertiniite, un hydroxyde de cuivre(II), sur un objet de cuivre complètement minéralisé et, peut-être, sur un objet retrouvé dans un environnement marin. D'une couleur que l'on peut qualifier de bleu turquoise, cet hydroxyde rare est instable en présence de dioxyde de carbone et d'eau (quoiqu'il existe dans la nature sous forme de minéral spertiniite, repéré pour la première fois dans une mine du Québec).

Sources : Grice et Gasparrini (1981); MacLeod (1991); Paterakis (1999, 2003); Richardson (1993); Scott (1997, 2002).

Sulfures : les bactéries sulfatoréductrices prolifèrent dans les milieux anaérobies (p. ex. sous l'eau, dans les sols détrempés) et peuvent dégager de fortes concentrations de sulfure d'hydrogène ou de soufre élémentaire, ou les deux. Les alliages de cuivre enfouis dans des milieux anaérobies sont donc exposés à du sulfure d'hydrogène ou soufre élémentaire, ce qui peut donner lieu à la formation de sulfures de cuivre à mesure qu'ils se corrodent. On a ainsi relevé la présence de plusieurs sulfures de cuivre différents (chalcocite, covellite, digénite, djurléite, geerite) sur des alliages de cuivre qui avaient été enfouis dans des milieux anaérobies, quoique la chalcocite soit le plus commun d'entre eux.

On a aussi trouvé de la chalcopyrite et de la bornite, sulfures de cuivre qui contiennent du fer, sur des objets en alliages de cuivre retrouvés enfouis dans des milieux anaérobies. La chalcopyrite est souvent d'un jaune doré (mais elle peut parfois être brune ou bleu iridescent et mauve) et peut ressembler à une dorure quand elle précipite sur la surface externe d'un objet. Il peut être difficile de voir si les sulfures ont été appliqués délibérément ou s'ils se sont déposés pendant que l'objet était enfoui.

La chalcopyrite est instable lorsque le taux d'humidité relative dépasse environ 60 %. En cas d'exposition à de l'air aussi humide, le sulfure peut s'oxyder en sulfates (p. ex. antlérite ou guildite), voire en acide sulfurique. La formation d'acide sulfurique est particulièrement dangereuse parce que celui-ci risque d'endommager encore plus les métaux et autres matières présentes. Par conséquent, si un objet mis au jour présente de la chalcopyrite, il ne doit pas être exposé à un milieu très humide.

Sources : Clydesdale (1993); Duncan et Ganiaris (1987); Eggert et Kutzke (2002); Gettens (1970); Howie (1992); MacLeod (1991); McNeil et Little (1999); McNeil et Mohr (1993); McNeil *et al.* (1991); Schweizer (1994); Scott (2002); Sequeira (2000).

Sulfates : quoique l'on trouve rarement des sulfates de cuivre(II) sur des objets en cuivre qui ont été enfouis, la connellite, un sel de cuivre complexe, a été notée.

Sources : Gettens (1970); MacLeod (1991); McNeil et Mohr (1992b).

CORROSION APRÈS MISE AU JOUR (MALADIE DU BRONZE)

Le terme « maladie du bronze » est en usage depuis longtemps pour désigner la formation de dépôts vert pâle poudreux à la surface des alliages de cuivre archéologiques (un exemple est fourni à la figure 6.6). On disait autrefois que les objets qui présentaient cette forme de corrosion étaient « malades » et la

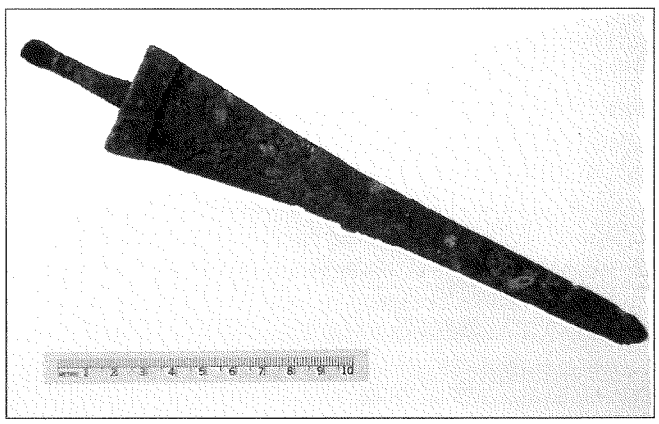

Figure 6.6. Ces taches de corrosion (chlorures et hydroxydes de cuivre) vert vif sur une lame faite d'un alliage de cuivre archéologique sont signes de la maladie du bronze. [Voir planche couleur p. 90.]

la proximité de leur emplacement à des routes sur lesquelles sont épandus des sels de déglaçage.

Sources : Fjaestad *et al.* (1996, 1998); Gettens (1970); MacLeod (1991); Scott (2002).

Alliages de cuivre et d'étain : au moment de leur mise au jour, la surface des bronzes chinois à fort titre d'étain et d'autres alliages de cuivre et d'étain anciens peut varier d'une magnifique patine lisse à une surface épaisse et rugueuse, plus caractéristique des alliages de cuivre enfouis. Cette variante est due au fait que les alliages de cuivre et d'étain peuvent faire l'objet d'une corrosion préférentielle du cuivre (décuprification) ou d'une corrosion préférentielle de l'étain (déstannisation). La surface de certains objets de cuivre riche en étain qui ont été recouvrés est recouverte d'une mince couche d'oxydes d'étain et la phase δ restante suffit à prêter une teinte argentée à l'objet. Dans le cas d'autres objets, la patine superficielle noire consiste en une couche plus épaisse d'oxydes d'étain. Ces patines sont souvent d'une grande beauté et fortement prisées.

Sources : Chase (1994); Gettens (1970); Meeks (1986, 1993a); Robbiola *et al.* (1993, 1998a, 1998b); Scott (2002); Strandberg *et al.* (1997).

Carbonates : la présence de dioxyde de carbone dans un milieu où des objets sont enfouis peut mener à la formation de carbonates et hydroxydes de cuivre(II), telles la malachite verte et l'azurite bleue, qui ont été retrouvées sur des alliages de cuivre anciens retirés d'espaces clos et humides dans des tombes souterraines, où l'oxydation des matières organiques peut donner lieu à de fortes concentrations de dioxyde de carbone. La malachite a tendance à se former sur les alliages de cuivre qui sont en contact avec des eaux souterraines qui contiennent du dioxyde de carbone dissous tandis que l'azurite se forme de préférence dans des conditions plus sèches, où les concentrations de dioxyde de carbone sont élevées. La georgéite métastable, qui peut se former provisoirement sur les alliages de cuivre avant d'être transformée en malachite, et la chalconatronite, dont on a observé la présence sur des alliages de cuivre en provenance de l'Égypte, où le sol est riche en divers sels à cause de l'évaporation, comptent parmi d'autres carbonates de cuivre qui se forment pendant l'enfouissement. La chalconatronite, de couleur bleu turquoise, est présentée à la figure 6.5.

Sources : Gettens (1970); Gettens et Frondel (1955); MacLeod (1991); Pollard *et al.* (1990, 1991); Scott (2002); Sirois (2003); Woods et Garrels (1986a).

Figure 6.5. Un situla égyptien fait d'un alliage de cuivre (MRO 976.151.45) recouvert d'un produit de corrosion bleu turquoise qui s'est avéré être de la chalconatronite. Photo fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MRO. [Voir planche couleur p. 90.]

Chlorures : on a relevé la présence de divers composés contenant des chlorures sur des alliages de cuivre archéologiques, soit principalement la nantokite, un chlorure de cuivre(I) à la texture cireuse, et l'atacamite, la clinoatacamite, la paratacamite et (rarement) la botallackite, qui sont des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) de couleur verte. On a aussi trouvé de l'ériochalcite, un chlorure de cuivre(II) dihydraté bleu-vert, sur un objet fait d'un alliage de cuivre et provenant d'Égypte.

Quand les alliages de cuivre enfouis sont exposés à des chlorures, le cuivre en état de corrosion attire des ions chlorure présents dans le milieu immédiat vers l'interface entre le métal et la corrosion. Dans un milieu pauvre en oxygène (c.-à-d. conditions de réduction) et acide, les ions cuivre(I) et les ions chlorure précipitent et forment de la CuCl (nantokite) contre la surface du métal, soit dans la couche de cuprite ou sous celle-ci, et sous la couche externe formée de divers sels de cuivre(II). La précipitation de la nantokite est une forme de corrosion par piqûres où la zone anodique (le cuivre en état de corrosion) est isolée sous une pellicule conductrice (p. ex. cuprite, dorure, carbone) et la zone cathodique correspondante (réduction de l'oxygène) se trouve au-dessus de la pellicule conductrice. La séparation des zones anodique et cathodique engendre un mécanisme qui permet la concentration des ions chlorure aux points anodiques, ce qui est propice à la formation de la CuCl insoluble et d'ions chlorure complexes cuivre(I). Grise, son apparence rappelle celle de la paraffine et elle peut être teintée de vert. L'accumulation de la nantokite dans les couches de corrosion des alliages de cuivre archéologiques peut être à l'origine d'un problème de corrosion dit « maladie du bronze »

celui-ci peut se dissoudre dans l'eau de surface et réagir avec le cuivre pour former des hydroxydes et sulfates de cuivre(II). La brochantite, que l'on trouve habituellement dans les parties vertes délavées par la pluie, est l'hydroxyde et sulfate de cuivre le plus souvent présent sur les sculptures de bronze placées à l'extérieur. L'antlérite est moins commune, mais il est souvent possible de la détecter aux endroits abrités où les débris ont tendance à s'accumuler. Elle précipite dans des conditions plus acides que la brochantite et on pense qu'elle se forme de préférence en présence d'ions chlorure. Des études faites en laboratoire ont montré que l'antlérite peut se former dans des milieux qui contiennent du chlorure de sodium et du dioxyde de soufre.

On a parfois relevé la présence d'autres sulfates de cuivre(II) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur, comme la posnjakite et la chalcanthite, aisément soluble. Ces sulfates sont considérés comme des composés transitoires ou intermédiaires qui sont indicateurs d'une corrosion récente du cuivre. Ils sont soit lavés par la pluie, soit convertis en hydroxydes et sulfates de cuivre(II) plus stables, comme la brochantite.

Sources : Graedel *et al.* (1987b); McNeil et Mohr (1992b); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b,1998c); Strandberg et Johansson (1998); Strandberg *et al.* (1996); Woods et Garrels (1986a).

Chlorures : quand la surface d'un alliage de cuivre placé à l'extérieur est contaminé par de fortes concentrations d'ions chlorure (p. ex. provenant des milieux marins, de l'utilisation à proximité de sels de déglaçage ou de la pollution atmosphérique), des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) peuvent se former. Par exemple, on a relevé la présence d'atacamite et de paratacamite (ou de clinoatacamite) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur. Parfois, on a aussi constaté la présence de nantokite, un chlorure de cuivre(I).

Sources : Graedel *et al.* (1987b); Jambor *et al.* (1996); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b, 1998c); Strandberg et Johansson (1998); Strandberg *et al.* (1996); Woods et Garrels (1986a).

Carbonates : les carbonates de cuivre, et les carbonates et hydroxydes de cuivre, se forment sur les alliages de cuivre quand le dioxyde de carbone gazeux se dissout dans l'eau et réagit avec le métal sous-jacent. On a observé la présence de malachite et de chalconatronite sur des statues de bronze placées à l'extérieur, mais seulement rarement. C'est vraisemblablement parce qu'elles se convertissent en hydroxydes et sulfates de cuivre en raison de la présence de dioxyde de soufre.

Sources : Bullard *et al.* (1998); Graedel *et al.* (1987b); Meakin *et al.* (1992); Römich (1996); Scott (2002); Sirois *et al.* (2003b); Strandberg et Johansson (1998); Woods et Garrels (1986a).

Sulfures : on a constaté la présence de plusieurs sulfures de cuivre (p. ex. chalcocite, djurléite, geerite) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur. Leur formation peut être le fait d'une réaction avec les produits chimiques de patinage, comme l'ammonium, le potassium ou les sulfures de sodium, ou de la réaction de l'alliage de cuivre avec du sulfure d'hydrogène, surtout si les alliages de cuivre se trouvent près d'usines de pâtes et papiers.

Sources : Hughes et Rowe (1982); Selwyn *et al.* (1996); Van Zelst et Lachevre (1983).

CORROSION SOUS COUVERT

La couche superficielle des alliages de cuivre enfouis peut devenir grossière et se couvrir d'une couche relativement épaisse de produits de corrosion du cuivre. Cette couche se divise habituellement en une couche interne, voisine de la surface du métal, formée de composés de cuivre(I) – principalement de la cuprite (dont la couleur vire du jaune, à l'orange, et du rouge au mauve à mesure que la taille des cristaux augmente). Cette couche peut aussi contenir de la nantokite, chlorure de cuivre(I), lorsque des ions chlorure sont présents dans le milieu dans lequel l'alliage est enfoui. Ces composés de cuivre(I) sont recouverts de couches externes formées de composés de cuivre(II) qui sont bleus ou verts et qui contiennent un ou plusieurs sels de cuivre(II). La cuprite et la malachite sont les produits de corrosion que l'on retrouve le plus souvent sur les alliages de cuivre qui ont été enfouis dans le sol. La « surface originale » ou forme d'un objet archéologique peut être préservée dans une couche de cuprite, sous les couches externes de composés de cuivre(II).

Des études récemment faites en Suède et ayant pour objet des bronzes anciens ont révélé que la corrosion sous couvert est accélérée par des conditions propices à la rétention d'humidité autour des objets ainsi que par des fortes concentrations de suie (carbone) ou de phosphate dans le sol. De plus, les bronzes mis au jour plus récemment sont en moins bon état que ceux qui ont été extraits plus tôt, peut-être à cause de la hausse de la pollution atmosphérique et de

de cuivre. Alors que cette couche épaissit, des teintes de polarisation mauves et bleues se forment et la surface fonce. Quiconque a eu l'occasion d'observer l'installation d'un toit en cuivre neuf reconnaîtra ce phénomène de noircissement, cas qui est illustré par la figure 6.4.

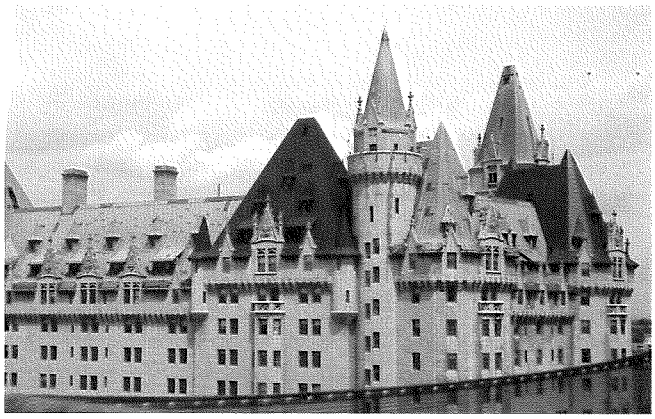

Figure 6.4. Pièces originales et récemment remplacées du toit en cuivre de l'hôtel Château Laurier à Ottawa. Les pièces vertes sont d'origine (datant d'environ 1912) tandis que les plus foncées ont été remplacées récemment (1990 et 1991). La photo a été prise en 1993. [Voir planche couleur p. 90.]

Si l'exposition à l'extérieur se poursuit pendant plusieurs années, la vitesse de corrosion des alliages de cuivre ralentit peu à peu, à mesure que des produits de corrosion insolubles y adhèrent en surface. Ces produits forment une structure en couches grossières, soit une couche d'oxyde de cuivre(I) adjacente à la surface du métal qui est recouverte d'une autre couche principalement formée de composés verts de cuivre(II).

Sur les grandes surfaces planes de cuivre (p. ex. les toitures de cuivre), les produits de corrosion se forment en une couche dont l'épaisseur est relativement uniforme, tout comme la couleur verte. On peut en voir un exemple au site Web de la Copper Development Association (www.copper.org), qui contient un tableau qui retrace l'altération de la couleur des toits de cuivre au fil du temps (architecture.copper.org/weathering-chart.html). Toutefois, la situation est différente dans le cas des objets tridimensionnels en cuivre (p. ex. sculptures de bronze), où les produits de corrosion tendent à varier par l'épaisseur, la couleur (du noir au vert pâle) et la distribution (taches éparses, traînées). On observe parfois des « îlots » de dépôts en croûte noire qui s'élèvent des parties vertes plus basses. Les parties qui sont facilement délavées par la pluie prennent généralement une coloration uniforme vert pâle tandis que celles qui sont protégées de la pluie ont tendance à être noires en partie à cause des corps étrangers, dont débris, suie, polluants et autres matériaux, qui s'y accumulent. Les sels solubles ou hygroscopiques qui peuvent être présents dans ces corps étrangers peuvent stimuler la corrosion lorsque l'humidité relative est élevée.

Les polluants atmosphériques (p. ex. dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ozone) accélèrent la corrosion des alliages de cuivre à l'extérieur. Des études faites en laboratoire ont révélé que le dioxyde d'azote ou l'ozone, combiné au dioxyde de soufre, augmente fortement la vitesse de corrosion du cuivre dans un milieu humide.

Les parties vertes délavées par la pluie des alliages de cuivre à l'extérieur sont principalement formées de brochantite, plutôt que de cuprite. Les parties plus foncées, soit celles qui sont protégées de la pluie, contiennent généralement un mélange de plusieurs composés, souvent des particules foncées (p. ex. quartz, suie, poussière) mêlées avec des sels de cuivre(II) verts, comme la brochantite, ou l'un des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) (atacamite, clinoatacamite, paratacamite) plutôt que de la cuprite. Des dépôts blancs de gypse (sulfate de calcium dihydraté) se forment parfois à la surface de sculptures lorsque des résidus des matériaux de plâtrage se dissolvent à l'intérieur, s'écoulent par des fissures ou des pores du moulage, puis se déposent sur la surface de la sculpture. Les déjections laissées par les oiseaux peuvent aussi endommager les alliages de cuivre, soit par une réaction directe avec les éléments présents dans l'urine, soit parce qu'ils sont propices à la croissance de champignons : l'urine des oiseaux contient des quantités variables d'ammoniaque, d'acide urique et de phosphates; son pH varie entre 5 et 8. Les excréments d'oiseaux sont propices à la croissance de moisissures, ce qui a pour effet d'abaisser le pH (p. ex. de 7 à moins de 4).

Sources : Cowden (1995); Graedel (1987a, 1987b); Graedel *et al.* (1987b); Lins et Power (1994); Richardson (1993); Robbiola *et al.* (1993); Scott (2002); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b, 1998c); Strandberg et Johansson (1997, 1998); Strandberg *et al.* (1996); Zahner (1995a).

Sulfates : quand les alliages de cuivre sont exposés à de l'air extérieur contaminé par du dioxyde de soufre,

par des composés de soufre réduit dégagés par des bactéries sulfatoréductrices sont sources de composés de soufre réduit, entre autres. Le cuivre réagit avec ces gaz contenant du soufre, ce qui donne lieu à une couche de ternissure formée de sulfures de cuivre foncés, comme la chalcocite.

Plusieurs cas de taches semblables à des moisissures sur des objets en alliages de cuivre exposés ou mis en réserve ont été signalés. Ces excroissances tridimensionnelles ont parfois pris la forme de taches noires alors que dans d'autres cas, elles ont été d'un brun rougeâtre ou dorées. Toutefois, l'analyse de ces taches a révélé la présence de divers sulfures de cuivre (p. ex. digénite, covellite, chalcocite). Ces taches sont vraisemblablement attribuables à une réaction entre le cuivre et les composés de soufre réduit présents dans l'air, et non le fait d'une attaque microbiologique comme on l'avait pensé à l'origine.

Sources : Eggert et Sobottka-Braun (1999); Graedel *et al.* (1987a); Hjelm-Hansen (1984); Kammlott *et al.* (1984); Lee et Thickett (1996); Mattsson et Holm (1982); Scott (2002); Weisser (1990).

Contamination ponctuelle : la sueur et autres résidus qui demeurent à la surface des objets en alliages de cuivre qui ont été manipulés peuvent causer des traces de doigts, des taches foncées ou une corrosion ponctuelle verte — qui peuvent être très visibles et gênantes dans le cas d'objets au poli éclatant. La contamination par les chlorures peut être le fait d'un contact direct ou du voisinage entre divers matériaux et des objets en alliages de cuivre. Par exemple, maints objets faits de poly(chlorure de vinyle) (p. ex. certains tuyaux en Tygon) ou en polychloroprène (p. ex. caoutchouc Neoprene) peuvent dégager de l'acide chlorhydrique en se dégradant. De même, en vieillissant, les plastiques peuvent libérer des acides non chlorés qui peuvent causer la corrosion du cuivre et la formation de taches vertes aux endroits où il y a contact direct; l'acide phtalique, par exemple, peut se former par hydrolyse des plastifiants à base d'esters de phtalate que contient le poly(chlorure de vinyle). La poussière contaminée par des particules de sulfate d'ammonium peut aussi causer la formation de taches vertes (p. ex. posnjakite, antlérite, brochantite) sur les alliages de cuivre.

Sources : Bailey et Zaccardi (1983); Lobnig *et al.* (2003); Nagy (1999); Shashoua (2001).

Acides organiques volatils : les produits en bois, certaines peintures, les matériaux de construction dont sont faits les meubles d'exposition et de mise en réserve et la dégradation de matières organiques peuvent tous dégager des gaz volatils qui peuvent causer la corrosion des alliages de cuivre. Par exemple, on a relevé la présence de produits de corrosion du cuivre blancs, verts et bleu-vert sur des alliages de cuivre qui avaient été exposés à des acides organiques volatils comme l'acide acétique (acide éthanoïque) ou l'acide formique (acide méthanoïque); on a aussi trouvé du carbonate et hydroxyde de plomb blanc (céruse) sur des alliages de cuivre contenant du plomb, et du formiate de zinc hydraté blanc sur un alliage de cuivre riche en zinc. De même, la présence de produits de corrosion verts et bleu-vert a été notée sur des objets en alliages de cuivre rangés dans des caisses ou des meubles en bois. Une analyse a confirmé la présence d'acétate de cuivre monohydraté vert (éthanoate de cuivre monohydraté, vert-de-gris neutre).

Il est parfois possible de tirer parti de la réaction du cuivre quand il est exposé à des acides organiques volatils. Autrefois, on obtenait les acétates de cuivre vert et bleu qui servaient de pigments dans les peintures en exposant des plaques de cuivre à des émanations d'acide acétique. Les produits de corrosion du cuivre résultant étaient un mélange de vert-de-gris neutre, de couleur verte, et de vert-de-gris basique, de couleur bleue (acétate et hydroxyde de cuivre pentahydraté).

Il faut noter que même si le terme « vert-de-gris » sert principalement à désigner les acétates de cuivre dont la composition chimique varie et la couleur va du vert au bleu, il peut aussi désigner, plus généralement, les produits de corrosion verts indésirables présents sur des alliages de cuivre et qui ne sont pas forcément des acétates de cuivre.

Sources : Kühn (1993); Lang (1996); Lee et Thickett (1996); Oddy et Bradley (1993); Paterakis (1998, 2003); Scott *et al.* (2001); Scott (2002); Trentelman *et al.* (2002); Wilthew (1993).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

Les alliages de cuivre nouvellement exposés à un milieu extérieur se corrodent rapidement. Les produits de corrosion solubles dans l'eau qui se forment en premier [p. ex. sulfate de cuivre(II) ou chlorure de cuivre(II)] peuvent être facilement lavés par la pluie, ce qui cause des taches vertes sur les surfaces adjacentes, particulièrement la pierre et le béton poreux. À mesure que la corrosion progresse dans l'année qui suit l'installation à l'extérieur, la surface des alliages de cuivre se couvre progressivement d'une couche insoluble de cuprite, voire de sulfures

1. Les carbonates et hydroxydes de cuivre étaient autrefois appelés carbonates de cuivre basiques.
2. L'acétate de cuivre monohydraté s'appelle parfois vert-de-gris neutre.
3. L'acétate et hydroxyde de cuivre pentahydraté s'appelle parfois vert-de-gris basique.
4. Il existe plusieurs polymorphes du chlorure et hydroxyde de cuivre. Les polymorphes sont des composés qui partagent la même formule chimique, mais dont la structure cristalline diffère. La clinoatacamite (monoclinique), l'atacamite (orthorhombique) et la paratacamite (rhombohédrique) sont trois exemples de polymorphes. Les travaux récents de Jambor *et al.* (1996) ont révélé que le spectre de référence PDF 25-1427 obtenu par diffraction des rayons X correspond à une structure cristalline monoclinique nouvellement désignée clinoatacamite. Ce spectre avait été incorrectement attribué à la paratacamite dont la structure cristalline est rhombohédrique. Les auteurs précisent que pour que la paratacamite rhombohédrique soit stable, une partie du cuivre doit être remplacée par une petite quantité de zinc ou de nickel. Les relevés précédents de la paratacamite associée aux alliages de cuivre, dont l'identification était fondée sur l'appariement d'un spectre expérimental PDF 25-1427 obtenu par diffraction des rayons X, devraient donc probablement être attribués à la clinoatacamite. D'autres recherches pourraient être nécessaires pour préciser la distinction entre la clinoatacamite et la paratacamite, surtout quand du zinc est présent dans l'alliage de cuivre. Les chlorures et hydroxydes de cuivre étaient autrefois appelés chlorures de cuivre basiques.
5. Les hydroxydes et sulfates de cuivre étaient autrefois appelés sulfates de cuivre basiques.
6. Les hydroxydes et nitrates de cuivre étaient autrefois appelés nitrates de cuivre basiques.

se forment à l'extérieur (p. ex. sulfures de cuivre, chlorures et hydroxydes de cuivre, sulfates et hydroxydes de cuivre). Les patines artificielles sont habituellement obtenues en mélangeant plusieurs produits chimiques (p. ex. sels, acides ou bases, oxydants), mélange qui est ensuite appliqué à chaud, quoiqu'il le soit parfois à froid. Les finis brun foncé et noirs sont généralement obtenus au moyen de solutions aqueuses de sulfures, par exemple sulfure d'ammonium, sulfure de sodium ou sulfure de potassium, à l'exception du fini foncé d'alliages de cuivre utilisés pour certains instruments scientifiques et qui lui est dû à l'emploi de produits chimiques exotiques (p. ex. solutions contenant du platine, de l'arsenic ou du mercure). Les finis verts sont obtenus avec des solutions aqueuses de sulfates (p. ex. sulfate d'ammonium ou sulfate de cuivre), de chlorures (p. ex. chlorure d'ammonium ou chlorure de cuivre) ou de nitrates (p. ex. nitrate de cuivre). On peut obtenir une patine d'un brun rougeâtre en se servant de nitrate ferrique. L'hydroxyde et nitrate de cuivre (gerhardtite) est un composé présent dans les patines artificielles qui se trouve rarement sur les bronzes laissés à l'extérieur.

L'application d'une patine artificielle est une opération délicate : l'emploi d'une quantité excessive de solution ou les tentatives pour faire accélérer l'opération ont tendance à causer des accumulations de couches superficielles non adhérentes de produits chimiques qui sèchent sur la surface. Faute d'enlever ces produits inaltérés, les produits chimiques résiduels peuvent accélérer la corrosion. Ainsi, si l'humidité relative ambiante augmente, les produits chimiques inaltérés résiduels peuvent se dissoudre au contact de l'humidité à la surface de l'objet et former un électrolyte qui stimule la corrosion. Hughes (1992) et Otieno-Alego *et al.* (1998) soulignent que la patine artificielle du bronze n'assure pas une protection marquée contre la corrosion du métal de base.

Sources : Birnie (1993); Hughes et Rowe (1982); Hughes (1992, 1993); Otieno-Alego *et al.* (1998); Scott (2002); Shearman (1976); Young (2000); Young et Fennell (1980).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Quand le cuivre et ses alliages sont exposés à un milieu propre à température ambiante, ils se couvrent d'une pellicule d'oxyde principalement formée de cuprite. Cette couche d'oxyde se forme rapidement sur les objets dès qu'ils sont exposés à un tel milieu. Par contre, la vitesse à laquelle elle se forme ralentit avec le temps et la couche d'oxyde reste mince — si mince qu'elle est invisible. C'est seulement si le cuivre est chauffé que la couche d'oxyde épaissit suffisamment pour prendre des teintes de polarisation.

Source : Mattsson et Holm (1982).

Ternissure : le cuivre et ses alliages ternissent quand ils sont exposés à de l'air qui contient du soufre en état d'oxydation réduit (p. ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle, soufre élémentaire). Les matériaux utilisés dans les vitrines et les réserves (p. ex. caoutchouc vulcanisé au soufre), la pollution (p. ex. sulfure d'hydrogène) et les objets (p. ex. le bois) extraits de milieux anaérobies contaminés

TABLEAU 6.10. MINÉRAUX DE CUIVRE ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule	Couleur
oxyde de cuivre(I)	cuprite	Cu_2O	rouge
oxyde de cuivre(II)	ténorite	CuO	noir
hydroxyde de cuivre(II)	spertiniite	$Cu(OH)_2$	bleu
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)[1]	malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2$	vert
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)	georgéite	$Cu_2CO_3(OH)_2$	bleu
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)	azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	bleu
carbonate de cuivre(II) et de sodium trihydraté	chalconatronite	$CuNa_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$	bleu
carbonate de sodium décahydraté	natron	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	blanc
acétate et carbonate de cuivre(II) et de sodium	—	$\sim CuNa(CH_3CO_2)(CO_3)$	bleu pâle
acétate de sodium trihydraté	—	$Na(CH_3CO_2) \cdot 3H_2O$	blanc
acétate de cuivre(II) monohydraté[2]	—	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	vert
acétate et hydroxyde de cuivre(II) pentahydraté[3]	—	$Cu_3(CH_3CO_2)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$	bleu
chlorure de cuivre(I)	nantokite	$CuCl$	gris pâle
chlorure de cuivre(II) dihydraté	ériochalcite	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	bleu-vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)[4]	atacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	clinoatacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	paratacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	botallackite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
sulfure de cuivre(I)	chalcocite	Cu_2S	noir
sulfure de cuivre et de fer(II)	chalcopyrite	$CuFeS_2$	jaune
sulfure de fer(II)	pyrite	FeS_2	jaune
sulfure de cuivre et de fer(II)	bornite	Cu_5FeS_4	rouge brunâtre
sulfure de cuivre(I,II)	geerite	$Cu_{1,6}S$	noir
sulfure de cuivre(I,II)	digénite	$Cu_{1,8}S$	bleu-noir
sulfure de cuivre(I,II)	djurléite	$Cu_{1,96}S$	noir
sulfure de cuivre(I,II)	covellite	CuS	bleu foncé
sulfate de cuivre(II) pentahydraté	chalcanthite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	bleu
hydroxyde et sulfate de cuivre(II)[5]	brochantite	$Cu_4(OH)_6SO_4$	vert
hydroxyde et sulfate de cuivre(II)	antlérite	$Cu_3(OH)_4SO_4$	vert
hydroxyde et sulfate de cuivre(II) monohydraté	posnjakite	$Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$	bleu pâle
hydroxyde et sulfate de cuivre(II) et de fer(III) tétrahydraté	guildite	$CuFe(OH)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	jaune-brun
chlorure et phosphate de calcium, de cuivre(II) et de sodium pentahydraté	sampléite	$CaCu_5NaCl(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	bleu-vert
hydroxyde et phosphate de cuivre(II)	libethénite	$Cu_2(OH)(PO_4)$	vert
chlorure, hydroxyde et sulfate de cuivre(II) trihydraté	connellite	$Cu_{19}Cl_4(OH)_{32}(SO_4) \cdot 3H_2O$	bleu
hydroxyde et nitrate de cuivre(II)[6]	gerhardtite	$Cu_2NO_3(OH)_3$	vert

désormais possible de plaquer par électrodéposition des alliages de cuivre et d'étain et des alliages de cuivre et de zinc sur le fer en utilisant un électrolyte qui contient des sels de cuivre ainsi que d'étain ou de zinc.

Sources : Child (1993); Corfield (1993).

ÉLECTROFORMAGE (GALVANOPLASTIE)

La mise au point des techniques de dépôt électrolytique dans les années 1840 a permis de reproduire relativement facilement des objets. Le cuivre compte parmi les métaux communément utilisés pour fabriquer ces reproductions. Pour plus d'information sur l'électroformage, voir le chapitre 1, « Les métaux ».

Sources : Child (1993); Larsen (1984).

CORROSION

La majorité des composés et complexes de cuivre(I) sont pratiquement incolores, à l'exception de la cuprite (qui est rouge) et de la chalcocite (qui est noire). La majorité des composés et complexes de cuivre(II) sont colorés, habituellement divers tons de vert ou de bleu. Bon nombre des minéraux et produits de corrosion du cuivre dont il est question dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 6.10, p. 66.

Sources : Jambor *et al.* (1996); Massey (1973); Richardson (1993); Scott (2000a, 2002).

CHIMIE DES SOLUTIONS

Les états d'oxydation de +1 (Cu^+) et +2 (Cu^{2+}) sont les principaux états d'oxydation du cuivre. Les demi-réactions anodique et cathodique initiales s'expriment habituellement ainsi :

Demi-réaction anodique : $Cu(s) \rightarrow Cu^+ + e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O + e^- \rightarrow OH^-$

Réaction nette : $Cu(s) + {}^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^-$

Le pH de la solution et divers autres facteurs régissent quels composés de cuivre(I) se forment. Quand le pH de l'eau est supérieur à environ 5, de la cuprite à l'état solide peut précipiter. Quand le pH est faible (milieu acide), que la teneur en oxygène est faible et que des ions chlorure sont présents, la nantokite peut précipiter. Deux ions cuivre(I) (Cu^+) peuvent aussi réagir l'un avec l'autre au cours d'un mécanisme dit de « dismutation » [au terme duquel un ion est réduit à l'état de métal cuivre et l'autre est oxydé en ion cuivre(II) (Cu^{2+})], réaction qui s'exprime ainsi :

$$2Cu^+ \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}$$

La réaction de dismutation peut être bloquée en stabilisant l'état d'oxydation Cu(I) avec un agent complexant. Par exemple, les ions cuivre(I) forment des ions complexes solubles en présence d'ions chlorure, d'ammoniaque, d'ions cyanure et d'acétonitrile (éthanenitrile).

Les ions cuivre(II) sont stables en solution aqueuse. Quand une solution contient ces ions, elle a généralement tendance à être acide parce que les ions s'hydrolysent dans l'eau, selon la réaction suivante :

$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuOH^+ + H^+$$

Quand le pH d'une solution qui renferme des ions cuivre(II) dépasse 4, les ions précipitent et forment de la ténorite ou de la spertiniite. Les ions cuivre(II) forment aussi des ions complexes solubles dans les solutions aqueuses qui contiennent de l'ammoniaque (et qui sont les plus stables), des carbonates, des hydroxydes, des chlorures et des tartrates.

La précipitation des sels de cuivre(II) est habituellement régie par les concentrations relatives d'espèces dissoutes à l'origine de la composition chimique de l'eau locale : hydroxydes et sulfates de cuivre précipitent quand la concentration d'ions sulfate est élevée, chlorures et hydroxydes de cuivre précipitent quand la concentration d'ions chlorure est élevée, et carbonates et hydroxydes de cuivre précipitent quand la concentration d'ions carbonate est élevée. Ces sels de cuivre(II) sont peu solubles en solutions neutres, mais leur solubilité augmente avec l'acidité de la solution. Si la composition chimique locale change, les sels de cuivre(II) peuvent alors muer d'une phase à une autre sous l'effet d'une dissolution partielle ou complète de la phase originale suivie de la précipitation d'une nouvelle phase.

Sources : MacLeod (1987a); Richardson (1993); Woods et Garrels (1986a, 1986b).

PATINE

Pratiquement toutes les statues de bronze sont patinées; la couleur de cette patine varie énormément (elle dépend des divers produits chimiques auxquels le bronze est exposé). Les composés qui forment une patine artificielle ressemblent aux produits de corrosion présents dans les patines naturelles qui

ALLIAGES DE CUIVRE PLAQUÉS ARGENT

Il existe aussi maintes méthodes d'argenture des alliages de cuivre. L'argenture a gagné en popularité au XIX^{e} siècle, avec l'avènement des techniques du placage par brasage, du plaqué de Sheffield et de l'électrodéposition — techniques économiques qui permettent d'appliquer une mince couche d'argent sur de nombreux métaux différents. Les objets en cuivre qui ont été plaqués argent par électrolyse sont généralement frappés du poinçon EP. Les techniques d'argenture sont abordées en détail au chapitre 11, « L'argent ».

Sources : Birnie (1993); La Niece (1990, 1993).

ALLIAGES DE CUIVRE ÉTAMÉS

Autrefois, les ustensiles de cuisson faits d'alliages de cuivre étaient souvent étamés pour éviter que le cuivre n'altère le goût des aliments. Traditionnellement, seuls le cuivre, les bronzes à faible titre d'étain et certains laitons étaient étamés (les bronzes à fort titre d'étain n'étaient normalement pas étamés parce qu'ils prenaient naturellement une teinte argentée lorsqu'on les polissait). L'étamage donnait une surface argentée, durable et résistante à la corrosion qui pouvait être polie. L'application délibérée d'une couche d'étain s'effectuait habituellement par essuyage, immersion à chaud ou étamage au mercure. De nos jours, l'étamage se fait par électrodéposition. Pour plus d'information sur ces méthodes d'étamage, voir le chapitre 12, « L'étain ».

Source : Meeks (1986, 1993a, 1993b).

Exsudation d'étain : ce terme renvoie à la couche argentée présente sur un matériau riche en étain que l'on observe parfois à la surface des alliages de cuivre et d'étain coulés qui titrent jusqu'à environ 14 % massique d'étain (c.-à-d. bronzes à faible titre d'étain). Ressemblant à un étamage délibéré, cette couche se forme pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain coulés et contient un mélange de la phase α riche en cuivre et de la phase intermétallique argentée δ. La phase α riche en cuivre se solidifie en premier, rehaussant la teneur en étain de la partie de l'alliage encore en fusion. L'exsudation d'étain se forme alors que le reste de l'alliage en fusion est repoussé depuis le centre du métal qui refroidit jusqu'à sa surface, surtout si un espace se crée entre le moule et le métal de moulage à mesure que le métal se contracte en refroidissant. La contraction cause aussi une pression interne qui repousse le matériau en fusion jusqu'à la surface. La dernière partie du liquide contient environ 25,5 % massique d'étain et devient argentée en durcissant.

Si l'alliage de moulage contient aussi du plomb, des globules de plomb peuvent être repoussés à la surface (c.-à-d. exsudation du plomb) suivant le même mécanisme que dans le cas de l'exsudation d'étain.

Sources : Oddy et Bimson (1985); Meeks (1986, 1993a, 1993b).

CUIVRE PLOMBÉ ET CUIVRE TERNE

Le cuivre peut être revêtu d'alliages de plomb et d'étain soit par immersion du cuivre dans l'alliage en fusion, soit par électrodéposition. Le terme « cuivre plombé » renvoie à un cuivre qui a été revêtu d'un alliage de plomb et d'étain titrant environ 4 % massique d'étain tandis que le cuivre terne est un cuivre qui a été recouvert d'un alliage de plomb et d'étain (terne) renfermant plus de 5 % massique d'étain (typiquement 15 à 20 % massique) et dont le fini est d'un gris mat. Le revêtement de l'alliage de plomb et d'étain ralentit la corrosion du cuivre et contribue à minimiser les taches que cause le cuivre sur les matériaux avoisinants (p. ex. la pierre). On a récemment relevé la présence de cuivre terne sur le toit de la bibliothèque du Parlement à Ottawa. Pour plus d'information sur le cuivre terne, voir le chapitre 9, « Le plomb ».

Sources : Cser *et al.* (2000); Gayle et Look (1992c).

ZINC CUIVRÉ

De 1850 à 1920, le zinc a été beaucoup utilisé pour la fabrication de sculptures coulées. Économique par rapport au bronze, on lui donnait habituellement une finition imitant d'autres matériaux plus coûteux. Ainsi, les sculptures de zinc pouvaient être plaquées de cuivre avant l'application d'une patine artificielle créée par des produits chimiques pour que le produit final ressemble à une sculpture de bronze. Par contre, ce type de statue s'est avéré peu résistant aux intempéries et susceptible de corrosion galvanique. (Pour plus d'information sur les sculptures de zinc, voir le chapitre 13, « Le zinc ».)

Source : Grissom (1994).

FER CUIVRÉ

Parmi les premières techniques retenues pour appliquer le cuivre au fer, citons la fixation mécanique de minces feuilles de cuivre et l'immersion dans des alliages de cuivre en fusion (p. ex. immersion à chaud). Les techniques modernes sont cependant plus susceptibles de faire intervenir l'électrodéposition, qui permet de plaquer deux métaux ou davantage en même temps. Ainsi, il est

désignations commerciales, dont celle de « argent d'Allemagne ».

Les maillechorts modernes contiennent du cuivre allié avec 4 à 25 % massique de nickel et 3 à 30 % massique de zinc (pour obtenir un alliage de couleur blanc argenté, le titre de nickel doit être d'au moins 20 % massique et celui de zinc, modéré). Le C75200 (65 % massique de cuivre, 17 % massique de zinc, 18 % massique de nickel) et le C77000 (55 % massique de cuivre, 27 % massique de zinc, 18 % massique de nickel) constituent deux exemples répandus de maillechorts modernes. Le fort titre de nickel de ces alliages les rend résistants à la dézincification (c.-à-d. perte de zinc) tandis que le fort titre de nickel et de zinc leur prête une bonne résistance à la corrosion.

Les alliages de couleur blanc argenté (dits *packfong*) dont se servaient les Chinois dans l'Antiquité ont été les précurseurs des maillechorts modernes. À partir de 1825, l'Allemagne s'est lancée dans la production d'alliages rappelant le *packfong* de la Chine et qui ont été désignés par différents noms dont *neusilber* (argent nouveau) et *argentan*. Quand le *neusilber* a été exporté vers Sheffield, en Angleterre, en 1830, il est devenu le *German silver*, appellation qui est demeurée en usage jusqu'à après la Première Guerre mondiale quand elle a été remplacée par le terme générique *nickel silver* (maillechort). L'emploi de maillechort pour la fabrication d'éléments architecturaux décoratifs et structurels dans le style Art déco s'est imposé peu après le tournant du XX^{e} siècle. Le maillechort est resté en usage pour les éléments architecturaux jusqu'au milieu des années 1950, lorsqu'il a été supplanté par l'acier inoxydable et l'aluminium – substituts meilleur marché au maillechort et aux autres métaux blanc argenté.

On trouve aussi le maillechort utilisé comme base métallique dans des objets décoratifs, base qui est couverte d'argent ou de nickel par électrodéposition. Les maillechorts plaqués argent ont connu une flambée de popularité pendant la période Art déco tandis que le chromage (c.-à-d. placage au chrome) s'est répandu dans les années 1920. Ces objets sont généralement frappés du poinçon EPNS (maillechort plaqué argent) ou CPNS (maillechort chromé).

Sources : Breedis et Caron (1993); Child (1993); Cowden (1995); Gayle et Look (1992b); Sequeira (2000); Temple (1985); Tundermann *et al.* (1996); Zahner (1995b).

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'OR ET ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT

En japonais, *shakudo* désigne les alliages de cuivre et d'or qui peuvent être patinés et deviennent alors un riche noir pourpré. Ces alliages contiennent typiquement 4 à 5 % massique d'or, quoique cette concentration puisse être aussi faible que 1 % massique. Sans la patine, la couleur de ces alliages rappelle celle du cuivre pur. Avant le patinage, l'alliage est poli avec des agents abrasifs, étape qui est suivie d'un dégraissage soigné. On obtient la patine noire en faisant bouillir l'alliage dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, d'acétate de cuivre (éthanoate de cuivre) et, éventuellement, d'autres composés. Au bout d'environ une demi-heure, l'alliage de cuivre et d'or devient un riche noir pourpré. Lorsque le cuivre pur est soumis au même traitement, il devient brun rougeâtre. L'analyse de la patine a révélé la présence de cuprite remplie de fines particules d'or métallique. Des surfaces noires ainsi patinées sur des alliages de cuivre et d'or ont été recensées en Chine, en Égypte et dans d'autres cultures anciennes. Outre l'or, ces alliages peuvent contenir d'infimes quantités d'argent et d'arsenic.

En japonais, *shibuichi* désigne les alliages de cuivre et d'argent qui peuvent être patinés par ébullition, suivant la même réaction chimique que dans le cas du *shakudo*. Typiquement, les alliages de cuivre et d'argent titrent environ 25 % massique d'argent, quoique ce chiffre puisse varier de 10 à 50 % massique. La couleur du *shibuichi* patiné passe d'un gris brunâtre à un gris blanchâtre plus le titre d'argent de l'alliage est élevé.

Sources : Craddock et Giumlia-Mair (1993); La Niece (1991); Murakami (1993); Notis (1988); Scott (2002); Wayman et Craddock (1993).

ALLIAGES DE CUIVRE PLAQUÉS OR

Il existe plusieurs façons de dorer un alliage de cuivre. L'une consiste à appliquer un amalgame d'or (dorure au feu); les quatre chevaux dorés de la basilique Saint-Marc de Venise sont l'un des exemples les plus célèbres de cette technique. La dorure peut aussi être appliquée à la feuille, soit par brunissage, comme dans le cas de la statue de Marc-Aurèle à Rome, soit avec un adhésif, technique qui a été employée pour redorer la flamme de la statue de la Liberté à New York. Pour plus d'information sur les diverses techniques de dorure, voir le chapitre 7, « L'or ».

Sources : Alunno-Rossetti et Marabelli (1976); Gohard (1990); Selwyn (2000); Vaccaro (1992).

Les feuilles peuvent être appliquées directement sur le substrat et fixées avec un adhésif à base d'eau ou d'huile ou elles peuvent être soudées à la surface préparée.

Application directe : les feuilles d'or peuvent être collées directement sur une surface propre en cuivre ou en argent par brunissage (habituellement, on commence d'abord par rainurer la surface pour améliorer l'adhérence de l'or). Cette technique a été employée pour dorer la statue en bronze (datant du IIe siècle) de Marc-Aurèle qui se trouve à Rome, statue qui est encore intacte.

Dorure à l'huile : la feuille d'or est collée à une surface préparée (p. ex. du métal ou du verre) avec un adhésif à base d'huile comme un vernis à l'huile. Cette technique est souvent utilisée pour dorer des surfaces qui se trouvent à l'extérieur; c'est le cas de la flamme du flambeau porté par la statue de la Liberté à New York.

Dorure à la détrempe : dans ce cas, on se sert d'un adhésif soluble dans l'eau (dit encollage) qui est soit appliqué sur le substrat à dorer, soit incorporé à celui-ci. Le gesso illustre ce second scénario : il est obtenu en mêlant de la colle de peau de lapin avec du carbonate ou du sulfate de calcium. La surface est ensuite humectée ou recouverte d'une couche d'adhésif avant d'y fixer la feuille d'or. Les surfaces dorées en employant cette technique sont très facilement endommagées par l'eau.

Soudage : les feuilles d'or (ou une lame d'or plus épaisse) peuvent aussi être appliquées par soudage, méthode qui est employée le plus souvent quand le substrat est en fer. La surface est d'abord étamée avec une brasure tendre (mélange d'étain et de plomb), de l'étain ou du plomb, puis on y fixe la feuille d'or avant de la chauffer. Dans certains cas, une couche d'argent est d'abord appliquée à la surface étamée pour créer une surface plus susceptible de dorure.

Sources : Gohard (1990); Lechtman (1971); Lins (1991, 2000); Oddy (1991); Oddy *et al.* (1988); Strahan et Maines (2000); Vaccaro (1992).

DORURE PAR DIFFUSION

Dans le cas de la dorure par diffusion, la feuille d'or est appliquée par brunissage directement sur un métal (habituellement du cuivre ou de l'argent) pour créer un lien solide; le tout est ensuite légèrement chauffé. Le traitement thermique cause la diffusion de l'or avec le métal sous-jacent (interdiffusion) et donne une solide liaison métallurgique. Le degré d'interdiffusion dépend de la température à laquelle on chauffe le montage et de la durée du traitement thermique. Le laminage de l'or est une variante de cette technique; dans ce cas, une mince feuille d'or est appliquée par pression sur une feuille d'argent ou de cuivre plus épaisse puis chauffée selon un procédé qui rappelle celui de la fabrication du plaqué de Sheffield (voir le chapitre 11, « L'argent » pour plus d'information sur le plaqué de Sheffield).

Sources : Lins (2000); Oddy *et al.* (1981).

DORURE AU MERCURE (DORURE AU FEU)

La dorure au mercure (aussi appelée dorure au feu ou dorure à l'amalgame) découle de la capacité de l'or à se mêler facilement avec le mercure liquide pour former un amalgame. Un amalgame d'or est un mélange de mercure et de composés intermétalliques d'or et de mercure (p. ex. Au_2Hg, Au_3Hg, Au_5Hg). La réaction est très évidente quand une bague en or est mise en contact avec du mercure (elle prend une couleur argentée due à la formation de l'amalgame).

La dorure au mercure se fait en deux étapes : la première étape consiste en la préparation et l'application de l'amalgame d'or à la surface métallique à dorer; à la seconde étape, la surface est légèrement chauffée pour éliminer une fraction importante du mercure original et laisser une couche d'or qui adhère solidement.

Pour préparer l'amalgame d'or, on broie de l'or en feuilles avec du mercure pour former une pâte de couleur argentée qui contient des particules de mercure liquide (p. ex. Au_2Hg). On étale ensuite cette pâte sur la surface du métal à dorer, que l'on a préalablement nettoyée, puis on chauffe la surface; habituellement, la surface change alors de couleur, passant du gris au jaune mat à mesure que le mercure s'évapore. Autrefois, le traitement thermique se faisait souvent sur la braise, à une température que l'on estime à entre 250 et 350 °C. De nos jours, à cause du risque d'empoisonnement au mercure, le traitement thermique se fait généralement dans un four ou avec une flamme au gaz sous une hotte ou un autre dispositif qui capte les vapeurs de mercure.

La surface ainsi créée est de couleur or mat et contient toujours du mercure résiduel (habituellement entre 8 et 25 % massique), soit sous forme de composés intermétalliques (dont les formules approximatives sont Au_3Hg or Au_5Hg), soit sous forme de solution solide de mercure dans l'or, soit

sous forme combinée de composés intermétalliques et de solution solide. Une fois refroidie, la surface est brunie pour en réduire la porosité. L'épaisseur de la couche d'or varie entre environ 2 et 10 µm.

Une variante de cette technique consiste à couvrir une surface de cuivre ou d'argent avec du mercure, à appliquer une feuille d'or sur le mercure pour former l'amalgame, puis à chauffer la surface pour supprimer le mercure.

La dorure au mercure est semblable à la dorure par diffusion dans la mesure où la liaison métallurgique entre l'or et le métal sous-jacent se forme pendant le traitement thermique. La dorure au mercure donne de bons résultats avec le cuivre relativement pur, mais non avec les laitons (alliages de cuivre et de zinc) ou les bronzes à fort titrage de plomb (alliages de cuivre et d'étain); on pense que la difficulté tient à la plus forte solubilité du plomb, de l'étain et du zinc dans le mercure, comparativement au cuivre.

Les chevaux de la basilique Saint-Marc de Venise comptent parmi les exemples les plus célèbres de sculptures dorées au mercure.

Argent doré : ce terme renvoie à l'argent couvert d'une fine couche d'or habituellement appliquée par dorure au mercure.

Argent partiellement doré : ce terme est employé quand une surface en argent est dorée par endroits, et non entièrement. Avant d'appliquer la dorure, on vernit les parties qui ne sont pas à dorer pour éviter que l'amalgame d'or n'y adhère.

Bronze doré (dorure à l'or moulu) : à l'origine, ce terme décrivait les alliages de cuivre dorés au mercure. Aujourd'hui, le terme désigne communément les décorations de mobilier qui sont faites d'alliages de cuivre dorés ou de couleur dorée.

Sources : Alunno-Rossetti et Marabelli (1976); Lins et Oddy (1975); Murakami (2000); Northover et Anheuser (2000); Oddy (1993, 2000); Oddy *et al.* (1990); Thornton (2000).

DORURE PAR RÉDUCTION

La dorure par réduction est une technique de dorure superficielle réservée aux alliages qui contiennent de l'or (p. ex. le tumbaga, alliage d'or et de cuivre provenant de l'Amérique du Sud). La dorure est obtenue en supprimant un des éléments d'alliage (p. ex. le cuivre) avec des agents chimiques puis en brunissant l'or qui demeure.

Sources : Lechtman (1971); Scott (1983, 2000).

ÉLECTRODÉPOSITION

L'électrodéposition permet d'appliquer une fine couche d'or sur un autre métal en faisant passer un courant dans une solution de sel d'or (p. ex. cyanure d'or et de potassium); le passage du courant cause la réduction des ions or qui forment alors l'or métallique à la surface du métal à dorer. Cette technique est exploitée commercialement depuis environ 1840. De création plus récente, on trouve désormais des solutions permettant de plaquer des alliages d'or dont le titre varie typiquement de 14 à 24 carats. Les menus objets modernes en « or » sont souvent le produit de moulages de zinc ou de laiton ensuite plaqués de nickel avant qu'une fine couche d'or n'y soit fixée par électrodéposition. Au XIX^{e} et au XX^{e} siècles, certains alliages de cuivre faisaient l'objet d'un traitement avec des solutions contenant des sels de mercure avant d'être dorés. Ce traitement préalable peut laisser du mercure résiduel dans la couche d'or déposée par électrolyse. Dans le cas des objets modernes, l'épaisseur de la couche d'or peut varier de mince (~0,2 µm) à épaisse (1–2 µm, sinon plus). Quand la couche d'or est mince, on dit que l'objet est « doré au trempé ».

Le terme « vermeil » désigne l'argent sterling recouvert d'une dorure. Selon les normes modernes, la couche d'or doit mesurer au moins 2,5 µm d'épaisseur et avoir un titre d'au moins 10 carats.

Sources : Child (1993); Lewis (1988); Lins (2000); Lins et Malenka (2000).

OBJETS DOUBLÉS D'OR ET PLAQUÉS D'OR LAMINÉ

Les termes « doublé d'or » et « plaqué d'or laminé » renvoient à une technique de fabrication qui consiste à lier, habituellement par un moyen mécanique, une fine couche d'un alliage d'or et à un autre métal [souvent un alliage de cuivre et de zinc titrant 90 % massique de cuivre et 10 % massique de zinc (p. ex. UNS C22000)]. Selon les normes modernes, la qualité de l'or employé à cette fin doit être d'au moins 10 carats. La couche d'or des objets doublés d'or ou plaqués d'or laminé est généralement plus épaisse que celle formée par électrodéposition.

En Amérique du Nord, la désignation « doublé d'or » est réservée aux objets dont les couches d'or représentent au moins 1/20^{e} du poids total; la désignation « plaqués d'or laminé » est réservée aux objets dont les couches d'or représentent moins de 1/20^{e} du poids total.

Les objets doublés d'or sont souvent marqués d'une fraction, par exemple « 14/20 » (le « 14 » indique l'emploi d'un alliage d'or à 14 carats et le « 20 », que la couche d'or compte pour 1/20e du poids de l'objet), ou « 1/20 10K G.F. » (où le « 1/20 » indique que la couche d'or compte pour 1/20e du poids de l'objet, « 10K » indique que l'alliage d'or est à 10 carats et les lettres « G.F.» [signifiant *gold filled*, l'équivalent anglais de « doublé d'or »], que l'objet est doublé d'or).

Les objets doublés d'or et plaqués d'or laminé étaient recherchés au début du XXe siècle et on trouve encore aujourd'hui les matériaux bruts servant à la fabrication de bijoux (souvent sous forme de feuilles d'or recouvrant un ou les deux côtés du métal base, ou de fils).

Pour en savoir plus sur les objets doublés d'or et plaqués d'or laminé, voir la *Loi sur le poinçonnage des métaux précieux* affichée au site Web d'Industrie Canada (www.ic.gc.ca).

CORROSION

L'or pur est remarquablement résistant tant à la ternissure qu'à la corrosion. Par contre, les alliages d'or deviennent de plus en plus susceptibles de ternissure et de corrosion à mesure que la proportion d'autres éléments augmente. En général, moins l'alliage titre d'or, plus il ternit facilement. Plusieurs sulfures métalliques observés sur les alliages d'or ternis sont énumérés dans le tableau 7.3.

Sources : Courty *et al.* (1991); Dick *et al.* (1993); Frantz et Schorsch (1990); Johnson et Davis (1973); Randin *et al.* (1992); Wise (1964).

CHIMIE DES SOLUTIONS

L'or se dissout en présence de certains agents complexants (p. ex. thio-urée, ions cyanure et ions chlorure). Les états d'oxydation de +1 (Au^+) et de +3 (Au^{3+}) sont les principaux états d'oxydation de l'or. L'or dissout forme des complexes d'or(I) dans la thio-urée acide et dans le cyanure de sodium alcalin et des complexes d'or(III) dans l'eau régale (mélange de trois volumes d'acide chlorhydrique concentré pour un volume d'acide nitrique concentré).

La susceptibilité des alliages d'or à la corrosion et à l'attaque par des acides dépend de la nature et de la concentration des éléments d'alliage. La figure 7.5 rend compte de la susceptibilité d'alliages d'or, de cuivre et d'argent à une seule phase. Les alliages d'or

TABLEAU 7.3. SULFURES MÉTALLIQUES OBSERVÉS SUR LES ALLIAGES D'OR

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
sulfure d'argent(I)	acanthite	α-Ag_2S	noir
sulfure d'argent(I) et d'or(I)	uytenbogaardtite	Ag_3AuS_2	gris-noir
sulfure d'argent(I) et d'or(I)	pétrovskaïte	AgAuS	noir
sulfure de cuivre(I)	chalcocite	Cu_2S	noir

qui se trouvent dans la zone marquée « 1 » comptent plus de 50 % atomique (% atom.) d'or. (Un alliage d'or à 18 carats et de cuivre ou un alliage d'or à 15,5 carats et d'argent a une concentration atomique de 50 % d'or.) Ces alliages résistent à la ternissure et à la corrosion et ne sont normalement attaqués que par l'eau régale. Les alliages qui se trouvent dans la zone marquée « 2 » ont une concentration atomique d'or qui se situe entre 50 et 37 %; ils sont légèrement attaqués par les acides puissants comme l'acide nitrique. De surcroît, comme les alliages présents dans les zones marquées « 2 », « 3 » et « 4 » contiennent une forte proportion de cuivre (18 carats ou moins), on peut se servir de sulfure de potassium pour créer une patine qui varie de brune à noire sur

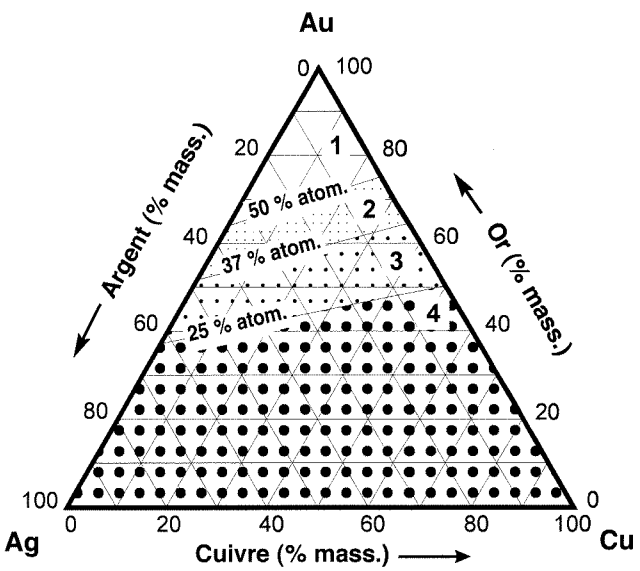

Figure 7.5. Quatre zones des alliages d'or, d'argent et de cuivre qui présentent différentes susceptibilités à la corrosion et à l'attaque par les acides : (1) attaqués uniquement par l'eau régale; (2) attaqués légèrement par les acides puissants (p. ex. l'acide nitrique); (3) attaqués par les acides puissants; (4) susceptibles de ternissure. D'après Drost et Haußelt (1992).

leur surface. Les alliages qui se trouvent dans la zone marquée « 3 » ont une concentration atomique d'or qui se situe entre 37 et 25 %; ils sont attaqués par les acides puissants qui lixivient le cuivre et l'argent superficiels. Les alliages qui se trouvent dans la zone marquée « 4 » ont une concentration atomique d'or inférieure à 25 %; ces alliages sont les plus susceptibles de ternissure et de corrosion parce que leurs éléments peuvent être attaqués de façon préférentielle.

Sources : Cohn et Stern (1994); Cretu et van der Lingen (1999); Drost et Haußelt (1992); Johnson et Davis (1973); Rapson et Groenewald (1978); Selwyn (2000).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Les alliages d'or peuvent ternir quand leurs éléments réagissent avec des polluants présents dans l'air qui contiennent du soufre réduit (p. ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle). À même concentration d'or, les alliages qui contiennent de l'argent sont plus susceptibles de ternissure que ceux qui contiennent du cuivre. Les sulfures d'argent et de cuivre qui se forment peuvent s'étendre à la surface d'or adjacente et dissimuler complètement ou partiellement l'or. La couche de ternissure présente sur l'or peut contenir du sulfure d'argent, des sulfures d'argent et d'or ou des sulfures de cuivre (le tableau 7.3, p. 85, contient des exemples de sulfures).

Les pièces frappées dans des alliages d'or et de cuivre (p. ex. 90 % massique d'or, 10 % massique de cuivre) peuvent finir par présenter des taches foncées qui sont attribuables à la ternissure d'une zone riche en cuivre. Ce type de ternissure pourrait être influencé par des zones ponctuelles de composés intermétalliques ordonnés qui se forment à mesure que l'alliage vieillit. Si deux phases sont présentes (désordonnée et ordonnée), les effets galvaniques entre les phases séparées provoquent la corrosion accélérée de la phase plus active.

Sources : Courty *et al.* (1991); Dick *et al.* (1993); Egan et Mendizza (1960); Fioravanti et German (1988); Frant (1960); Frantz et Schorsch (1990); German (1981); Halahan (1991); Randin *et al.* (1992); Selwyn (2000); Tear (2000); Wise (1964).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

En général, la couche d'or présente sur les objets plaqués d'or fait obstacle à la corrosion du métal sous-jacent, à condition que la dorure soit ininterrompue et non poreuse. Par contre, si l'humidité ou l'oxygène pénètre la couche d'or (parce qu'elle est poreuse, mal fixée ou que l'adhésif s'est détérioré), le métal sous-jacent se corrode. L'expansion des produits de corrosion sous la dorure risque alors de la soulever et de la détacher. Autrefois, il était possible de minimiser la corrosion du métal sous-jacent en appliquant des apprêts de minium sur la surface avant de la dorer. Quoique ces apprêts donnent de bons résultats, ils sont aujourd'hui interdits dans bien des pays. Comme solution de rechange, les apprêts au chromate de zinc ont récemment donné de bons résultats, mais leur emploi fait également l'objet de restrictions.

Les chevaux dorés au mercure de la basilique Saint-Marc de Venise illustrent bien ce qui se produit quand une surface métallique dorée est exposée aux éléments. La dorure de ces statues est aujourd'hui couverte de produits de corrosion verts du cuivre qui sont attribuables à la corrosion de l'alliage de cuivre sous-jacent. Dans ce cas, l'alliage de cuivre sous-jacent a fait l'objet d'une corrosion accélérée due à l'effet galvanique amorcé par le contact direct entre l'or (le plus noble des deux métaux) et l'alliage de cuivre.

Sources : Alunno-Rossetti et Marabelli (1976); Kramer (2000); Merk-Gould (2000); Sembrat (1998).

CORROSION SOUS COUVERT

Lorsqu'ils sont enfouis, les objets faits d'alliages d'or sont susceptibles de corrosion sous tension (ou fissurante) et de la dissolution sélective des éléments moins nobles, ce qui laisse un résidu riche en or. L'objet risque alors d'être poreux et fragile. La susceptibilité à ce genre de corrosion pendant l'enfouissement dépend du titre d'or de l'alliage et du nombre de phases présentes. Les alliages d'or qui sont des solutions solides homogènes (c.-à-d. qui n'ont pas fait l'objet d'une séparation des phases) sont généralement plus résistants à la corrosion que ceux qui sont des mélanges de deux phases (la présence de deux phases ou plus permet d'éventuels effets galvaniques entre les phases séparées, auquel cas la phase plus active fait l'objet d'une corrosion accélérée).

Sources : Cohn et Stern (1994); Edwards (2001); Forty (1981); Rapson et Groenewald (1978); Scott (1983); Selwyn (2000); Wise (1964).

DOMMAGES DUS AU BRASAGE

On déconseille l'emploi de la brasure tendre (alliages de plomb et d'étain) pour réparer les objets en or. En effet, l'or se dissout facilement et remarquablement

vite au contact de la brasure tendre fondue, ce qui peut trouer l'objet si l'on tente ce genre de réparation. Ce phénomène est exacerbé par le faible point de fusion de la brasure tendre qui réagit avec l'or pour former des composés intermétalliques d'étain (p. ex. AuSn, $AuSn_2$, $AuSn_4$) et de plomb (p. ex. Au_2Pb, $AuPb_2$, $AuPb_3$). Le diagramme de phases de l'or et de l'étain fourni à la figure 7.6, montre maints composés intermétalliques de l'or et de l'étain ainsi que les faibles points de fusion des mélanges. La phase δ correspond au composé AuSn, la phase ε, au composé $AuSn_2$, et la phase η, au composé $AuSn_4$.

La présence d'un excédent de composés intermétalliques d'or et d'étain, d'une part, et d'or et de plomb, d'autre part, dans un joint de brasage sur l'or peut le rendre rugueux, cassant et susceptible de fissures, surtout si la concentration d'or est d'environ 5 % massique. De plus, le plomb est une impureté nuisible dans les alliages d'or parce qu'il ségrègue aux joints de grains du composé intermétallique Au_2Pb, ce qui rend l'alliage cassant.

Source : ASM International (1992).

DÉLAMINAGE DE L'ARGENT DORÉ AU MERCURE

Il peut se former des boursouflures sur la dorure qui recouvre l'argent doré au mercure, ce qui entraîne le délaminage de la couche d'argent sous-jacente. On pense que ce phénomène est causé par les fortes températures qui interviennent dans l'exécution de la dorure. Le mécanisme est attribué à la différence des taux de diffusion de l'or et de l'argent l'un dans l'autre sur une interface (les atomes d'argent sont plus petits que ceux de l'or et diffusent donc plus rapidement). Il s'agit de l'effet Kirkendall, qui est accentué à fortes températures. Il en résulte une porosité de la couche d'argent due à la diffusion des atomes d'argent vers la surface et des boursouflures de la couche d'or causées par la pénétration des atomes d'argent.

Source : van Langh (2000).

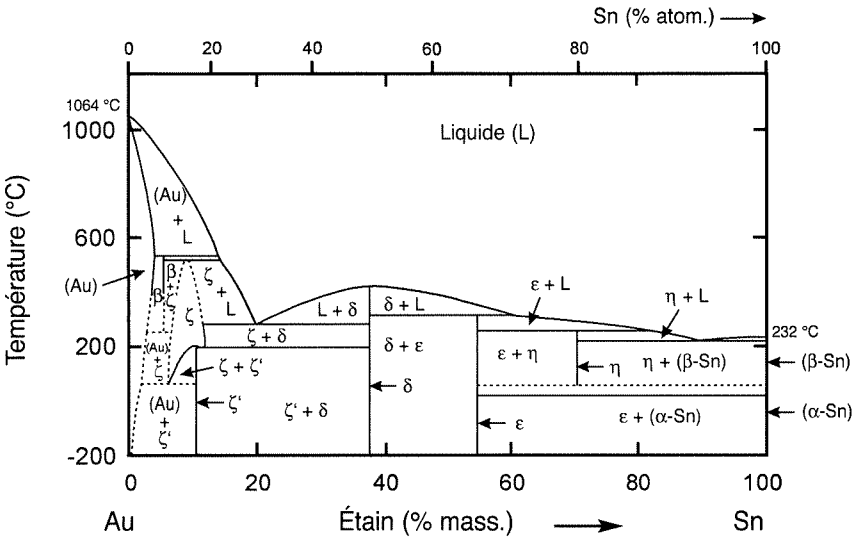

Figure 7.6. Diagramme d'équilibre de phases de l'or et de l'étain. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

désignations commerciales, dont celle de « argent d'Allemagne ».

Les maillechorts modernes contiennent du cuivre allié avec 4 à 25 % massique de nickel et 3 à 30 % massique de zinc (pour obtenir un alliage de couleur blanc argenté, le titre de nickel doit être d'au moins 20 % massique et celui de zinc, modéré). Le C75200 (65 % massique de cuivre, 17 % massique de zinc, 18 % massique de nickel) et le C77000 (55 % massique de cuivre, 27 % massique de zinc, 18 % massique de nickel) constituent deux exemples répandus de maillechorts modernes. Le fort titre de nickel de ces alliages les rend résistants à la dézincification (c.-à-d. perte de zinc) tandis que le fort titre de nickel et de zinc leur prête une bonne résistance à la corrosion.

Les alliages de couleur blanc argenté (dits *packfong*) dont se servaient les Chinois dans l'Antiquité ont été les précurseurs des maillechorts modernes. À partir de 1825, l'Allemagne s'est lancée dans la production d'alliages rappelant le *packfong* de la Chine et qui ont été désignés par différents noms dont *neusilber* (argent nouveau) et *argentan*. Quand le *neusilber* a été exporté vers Sheffield, en Angleterre, en 1830, il est devenu le *German silver*, appellation qui est demeurée en usage jusqu'à après la Première Guerre mondiale quand elle a été remplacée par le terme générique *nickel silver* (maillechort). L'emploi de maillechort pour la fabrication d'éléments architecturaux décoratifs et structurels dans le style Art déco s'est imposé peu après le tournant du XX^{e} siècle. Le maillechort est resté en usage pour les éléments architecturaux jusqu'au milieu des années 1950, lorsqu'il a été supplanté par l'acier inoxydable et l'aluminium – substituts meilleur marché au maillechort et aux autres métaux blanc argenté.

On trouve aussi le maillechort utilisé comme base métallique dans des objets décoratifs, base qui est couverte d'argent ou de nickel par électrodéposition. Les maillechorts plaqués argent ont connu une flambée de popularité pendant la période Art déco tandis que le chromage (c.-à-d. placage au chrome) s'est répandu dans les années 1920. Ces objets sont généralement frappés du poinçon EPNS (maillechort plaqué argent) ou CPNS (maillechort chromé).

Sources : Breedis et Caron (1993); Child (1993); Cowden (1995); Gayle et Look (1992b); Sequeira (2000); Temple (1985); Tundermann *et al.* (1996); Zahner (1995b).

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'OR ET ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT

En japonais, *shakudo* désigne les alliages de cuivre et d'or qui peuvent être patinés et deviennent alors un riche noir pourpré. Ces alliages contiennent typiquement 4 à 5 % massique d'or, quoique cette concentration puisse être aussi faible que 1 % massique. Sans la patine, la couleur de ces alliages rappelle celle du cuivre pur. Avant le patinage, l'alliage est poli avec des agents abrasifs, étape qui est suivie d'un dégraissage soigné. On obtient la patine noire en faisant bouillir l'alliage dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, d'acétate de cuivre (éthanoate de cuivre) et, éventuellement, d'autres composés. Au bout d'environ une demi-heure, l'alliage de cuivre et d'or devient un riche noir pourpré. Lorsque le cuivre pur est soumis au même traitement, il devient brun rougeâtre. L'analyse de la patine a révélé la présence de cuprite remplie de fines particules d'or métallique. Des surfaces noires ainsi patinées sur des alliages de cuivre et d'or ont été recensées en Chine, en Égypte et dans d'autres cultures anciennes. Outre l'or, ces alliages peuvent contenir d'infimes quantités d'argent et d'arsenic.

En japonais, *shibuichi* désigne les alliages de cuivre et d'argent qui peuvent être patinés par ébullition, suivant la même réaction chimique que dans le cas du *shakudo*. Typiquement, les alliages de cuivre et d'argent titrent environ 25 % massique d'argent, quoique ce chiffre puisse varier de 10 à 50 % massique. La couleur du *shibuichi* patiné passe d'un gris brunâtre à un gris blanchâtre plus le titre d'argent de l'alliage est élevé.

Sources : Craddock et Giumlia-Mair (1993); La Niece (1991); Murakami (1993); Notis (1988); Scott (2002); Wayman et Craddock (1993).

ALLIAGES DE CUIVRE PLAQUÉS OR

Il existe plusieurs façons de dorer un alliage de cuivre. L'une consiste à appliquer un amalgame d'or (dorure au feu); les quatre chevaux dorés de la basilique Saint-Marc de Venise sont l'un des exemples les plus célèbres de cette technique. La dorure peut aussi être appliquée à la feuille, soit par brunissage, comme dans le cas de la statue de Marc-Aurèle à Rome, soit avec un adhésif, technique qui a été employée pour redorer la flamme de la statue de la Liberté à New York. Pour plus d'information sur les diverses techniques de dorure, voir le chapitre 7, « L'or ».

Sources : Alunno-Rossetti et Marabelli (1976); Gohard (1990); Selwyn (2000); Vaccaro (1992).

ALLIAGES DE CUIVRE PLAQUÉS ARGENT

Il existe aussi maintes méthodes d'argenture des alliages de cuivre. L'argenture a gagné en popularité au XIX[e] siècle, avec l'avènement des techniques du placage par brasage, du plaqué de Sheffield et de l'électrodéposition — techniques économiques qui permettent d'appliquer une mince couche d'argent sur de nombreux métaux différents. Les objets en cuivre qui ont été plaqués argent par électrolyse sont généralement frappés du poinçon EP. Les techniques d'argenture sont abordées en détail au chapitre 11, « L'argent ».

Sources : Birnie (1993); La Niece (1990, 1993).

ALLIAGES DE CUIVRE ÉTAMÉS

Autrefois, les ustensiles de cuisson faits d'alliages de cuivre étaient souvent étamés pour éviter que le cuivre n'altère le goût des aliments. Traditionnellement, seuls le cuivre, les bronzes à faible titre d'étain et certains laitons étaient étamés (les bronzes à fort titre d'étain n'étaient normalement pas étamés parce qu'ils prenaient naturellement une teinte argentée lorsqu'on les polissait). L'étamage donnait une surface argentée, durable et résistante à la corrosion qui pouvait être polie. L'application délibérée d'une couche d'étain s'effectuait habituellement par essuyage, immersion à chaud ou étamage au mercure. De nos jours, l'étamage se fait par électrodéposition. Pour plus d'information sur ces méthodes d'étamage, voir le chapitre 12, « L'étain ».

Source : Meeks (1986, 1993a, 1993b).

Exsudation d'étain : ce terme renvoie à la couche argentée présente sur un matériau riche en étain que l'on observe parfois à la surface des alliages de cuivre et d'étain coulés qui titrent jusqu'à environ 14 % massique d'étain (c.-à-d. bronzes à faible titre d'étain). Ressemblant à un étamage délibéré, cette couche se forme pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain coulés et contient un mélange de la phase α riche en cuivre et de la phase intermétallique argentée δ. La phase α riche en cuivre se solidifie en premier, rehaussant la teneur en étain de la partie de l'alliage encore en fusion. L'exsudation d'étain se forme alors que le reste de l'alliage en fusion est repoussé depuis le centre du métal qui refroidit jusqu'à sa surface, surtout si un espace se crée entre le moule et le métal de moulage à mesure que le métal se contracte en refroidissant. La contraction cause aussi une pression interne qui repousse le matériau en fusion jusqu'à la surface. La dernière partie du liquide contient environ 25,5 % massique d'étain et devient argentée en durcissant.

Si l'alliage de moulage contient aussi du plomb, des globules de plomb peuvent être repoussés à la surface (c.-à-d. exsudation du plomb) suivant le même mécanisme que dans le cas de l'exsudation d'étain.

Sources : Oddy et Bimson (1985); Meeks (1986, 1993a, 1993b).

CUIVRE PLOMBÉ ET CUIVRE TERNE

Le cuivre peut être revêtu d'alliages de plomb et d'étain soit par immersion du cuivre dans l'alliage en fusion, soit par électrodéposition. Le terme « cuivre plombé » renvoie à un cuivre qui a été revêtu d'un alliage de plomb et d'étain titrant environ 4 % massique d'étain tandis que le cuivre terne est un cuivre qui a été recouvert d'un alliage de plomb et d'étain (terne) renfermant plus de 5 % massique d'étain (typiquement 15 à 20 % massique) et dont le fini est d'un gris mat. Le revêtement de l'alliage de plomb et d'étain ralentit la corrosion du cuivre et contribue à minimiser les taches que cause le cuivre sur les matériaux avoisinants (p. ex. la pierre). On a récemment relevé la présence de cuivre terne sur le toit de la bibliothèque du Parlement à Ottawa. Pour plus d'information sur le cuivre terne, voir le chapitre 9, « Le plomb ».

Sources : Cser *et al.* (2000); Gayle et Look (1992c).

ZINC CUIVRÉ

De 1850 à 1920, le zinc a été beaucoup utilisé pour la fabrication de sculptures coulées. Économique par rapport au bronze, on lui donnait habituellement une finition imitant d'autres matériaux plus coûteux. Ainsi, les sculptures de zinc pouvaient être plaquées de cuivre avant l'application d'une patine artificielle créée par des produits chimiques pour que le produit final ressemble à une sculpture de bronze. Par contre, ce type de statue s'est avéré peu résistant aux intempéries et susceptible de corrosion galvanique. (Pour plus d'information sur les sculptures de zinc, voir le chapitre 13, « Le zinc ».)

Source : Grissom (1994).

FER CUIVRÉ

Parmi les premières techniques retenues pour appliquer le cuivre au fer, citons la fixation mécanique de minces feuilles de cuivre et l'immersion dans des alliages de cuivre en fusion (p. ex. immersion à chaud). Les techniques modernes sont cependant plus susceptibles de faire intervenir l'électrodéposition, qui permet de plaquer deux métaux ou davantage en même temps. Ainsi, il est

désormais possible de plaquer par électrodéposition des alliages de cuivre et d'étain et des alliages de cuivre et de zinc sur le fer en utilisant un électrolyte qui contient des sels de cuivre ainsi que d'étain ou de zinc.

Sources : Child (1993); Corfield (1993).

ÉLECTROFORMAGE (GALVANOPLASTIE)

La mise au point des techniques de dépôt électrolytique dans les années 1840 a permis de reproduire relativement facilement des objets. Le cuivre compte parmi les métaux communément utilisés pour fabriquer ces reproductions. Pour plus d'information sur l'électroformage, voir le chapitre 1, « Les métaux ».

Sources : Child (1993); Larsen (1984).

CORROSION

La majorité des composés et complexes de cuivre(I) sont pratiquement incolores, à l'exception de la cuprite (qui est rouge) et de la chalcocite (qui est noire). La majorité des composés et complexes de cuivre(II) sont colorés, habituellement divers tons de vert ou de bleu. Bon nombre des minéraux et produits de corrosion du cuivre dont il est question dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 6.10, p. 66.

Sources : Jambor *et al.* (1996); Massey (1973); Richardson (1993); Scott (2000a, 2002).

CHIMIE DES SOLUTIONS

Les états d'oxydation de +1 (Cu^+) et +2 (Cu^{2+}) sont les principaux états d'oxydation du cuivre. Les demi-réactions anodique et cathodique initiales s'expriment habituellement ainsi :

Demi-réaction anodique : $Cu(s) \rightarrow Cu^+ + e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O + e^- \rightarrow OH^-$

Réaction nette : $Cu(s) + {}^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O \rightarrow Cu^+ + OH^-$

Le pH de la solution et divers autres facteurs régissent quels composés de cuivre(I) se forment. Quand le pH de l'eau est supérieur à environ 5, de la cuprite à l'état solide peut précipiter. Quand le pH est faible (milieu acide), que la teneur en oxygène est faible et que des ions chlorure sont présents, la nantokite peut précipiter. Deux ions cuivre(I) (Cu^+) peuvent aussi réagir l'un avec l'autre au cours d'un mécanisme dit de « dismutation » [au terme duquel un ion est réduit à l'état de métal cuivre et l'autre est oxydé en ion cuivre(II) (Cu^{2+})], réaction qui s'exprime ainsi :

$$2Cu^+ \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}$$

La réaction de dismutation peut être bloquée en stabilisant l'état d'oxydation Cu(I) avec un agent complexant. Par exemple, les ions cuivre(I) forment des ions complexes solubles en présence d'ions chlorure, d'ammoniaque, d'ions cyanure et d'acétonitrile (éthanenitrile).

Les ions cuivre(II) sont stables en solution aqueuse. Quand une solution contient ces ions, elle a généralement tendance à être acide parce que les ions s'hydrolysent dans l'eau, selon la réaction suivante :

$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuOH^+ + H^+$$

Quand le pH d'une solution qui renferme des ions cuivre(II) dépasse 4, les ions précipitent et forment de la ténorite ou de la spertiniite. Les ions cuivre(II) forment aussi des ions complexes solubles dans les solutions aqueuses qui contiennent de l'ammoniaque (et qui sont les plus stables), des carbonates, des hydroxydes, des chlorures et des tartrates.

La précipitation des sels de cuivre(II) est habituellement régie par les concentrations relatives d'espèces dissoutes à l'origine de la composition chimique de l'eau locale : hydroxydes et sulfates de cuivre précipitent quand la concentration d'ions sulfate est élevée, chlorures et hydroxydes de cuivre précipitent quand la concentration d'ions chlorure est élevée, et carbonates et hydroxydes de cuivre précipitent quand la concentration d'ions carbonate est élevée. Ces sels de cuivre(II) sont peu solubles en solutions neutres, mais leur solubilité augmente avec l'acidité de la solution. Si la composition chimique locale change, les sels de cuivre(II) peuvent alors muer d'une phase à une autre sous l'effet d'une dissolution partielle ou complète de la phase originale suivie de la précipitation d'une nouvelle phase.

Sources : MacLeod (1987a); Richardson (1993); Woods et Garrels (1986a, 1986b).

PATINE

Pratiquement toutes les statues de bronze sont patinées; la couleur de cette patine varie énormément (elle dépend des divers produits chimiques auxquels le bronze est exposé). Les composés qui forment une patine artificielle ressemblent aux produits de corrosion présents dans les patines naturelles qui

TABLEAU 6.10. MINÉRAUX DE CUIVRE ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule	Couleur
oxyde de cuivre(I)	cuprite	Cu_2O	rouge
oxyde de cuivre(II)	ténorite	CuO	noir
hydroxyde de cuivre(II)	spertiniite	$Cu(OH)_2$	bleu
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)[1]	malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2$	vert
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)	georgéite	$Cu_2CO_3(OH)_2$	bleu
carbonate et hydroxyde de cuivre(II)	azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	bleu
carbonate de cuivre(II) et de sodium trihydraté	chalconatronite	$CuNa_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$	bleu
carbonate de sodium décahydraté	natron	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	blanc
acétate et carbonate de cuivre(II) et de sodium	—	$\sim CuNa(CH_3CO_2)(CO_3)$	bleu pâle
acétate de sodium trihydraté	—	$Na(CH_3CO_2) \cdot 3H_2O$	blanc
acétate de cuivre(II) monohydraté[2]	—	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	vert
acétate et hydroxyde de cuivre(II) pentahydraté[3]	—	$Cu_3(CH_3CO_2)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$	bleu
chlorure de cuivre(I)	nantokite	$CuCl$	gris pâle
chlorure de cuivre(II) dihydraté	ériochalcite	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	bleu-vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)[4]	atacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	clinoatacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	paratacamite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
chlorure et hydroxyde de cuivre(II)	botallackite	$Cu_2Cl(OH)_3$	vert
sulfure de cuivre(I)	chalcocite	Cu_2S	noir
sulfure de cuivre et de fer(II)	chalcopyrite	$CuFeS_2$	jaune
sulfure de fer(II)	pyrite	FeS_2	jaune
sulfure de cuivre et de fer(II)	bornite	Cu_5FeS_4	rouge brunâtre
sulfure de cuivre(I,II)	geerite	$Cu_{1,6}S$	noir
sulfure de cuivre(I,II)	digénite	$Cu_{1,8}S$	bleu-noir
sulfure de cuivre(I,II)	djurléite	$Cu_{1,96}S$	noir
sulfure de cuivre(I,II)	covellite	CuS	bleu foncé
sulfate de cuivre(II) pentahydraté	chalcanthite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	bleu
hydroxyde et sulfate de cuivre(II)[5]	brochantite	$Cu_4(OH)_6SO_4$	vert
hydroxyde et sulfate de cuivre(II)	antlérite	$Cu_3(OH)_4SO_4$	vert
hydroxyde et sulfate de cuivre(II) monohydraté	posnjakite	$Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$	bleu pâle
hydroxyde et sulfate de cuivre(II) et de fer(III) tétrahydraté	guildite	$CuFe(OH)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	jaune-brun
chlorure et phosphate de calcium, de cuivre(II) et de sodium pentahydraté	sampléite	$CaCu_5NaCl(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	bleu-vert
hydroxyde et phosphate de cuivre(II)	libethénite	$Cu_2(OH)(PO_4)$	vert
chlorure, hydroxyde et sulfate de cuivre(II) trihydraté	connellite	$Cu_{19}Cl_4(OH)_{32}(SO_4) \cdot 3H_2O$	bleu
hydroxyde et nitrate de cuivre(II)[6]	gerhardtite	$Cu_2NO_3(OH)_3$	vert

1. Les carbonates et hydroxydes de cuivre étaient autrefois appelés carbonates de cuivre basiques.
2. L'acétate de cuivre monohydraté s'appelle parfois vert-de-gris neutre.
3. L'acétate et hydroxyde de cuivre pentahydraté s'appelle parfois vert-de-gris basique.
4. Il existe plusieurs polymorphes du chlorure et hydroxyde de cuivre. Les polymorphes sont des composés qui partagent la même formule chimique, mais dont la structure cristalline diffère. La clinoatacamite (monoclinique), l'atacamite (orthorhombique) et la paratacamite (rhombohédrique) sont trois exemples de polymorphes. Les travaux récents de Jambor *et al.* (1996) ont révélé que le spectre de référence PDF 25-1427 obtenu par diffraction des rayons X correspond à une structure cristalline monoclinique nouvellement désignée clinoatacamite. Ce spectre avait été incorrectement attribué à la paratacamite dont la structure cristalline est rhombohédrique. Les auteurs précisent que pour que la paratacamite rhombohédrique soit stable, une partie du cuivre doit être remplacée par une petite quantité de zinc ou de nickel. Les relevés précédents de la paratacamite associée aux alliages de cuivre, dont l'identification était fondée sur l'appariement d'un spectre expérimental PDF 25-1427 obtenu par diffraction des rayons X, devraient donc probablement être attribués à la clinoatacamite. D'autres recherches pourraient être nécessaires pour préciser la distinction entre la clinoatacamite et la paratacamite, surtout quand du zinc est présent dans l'alliage de cuivre. Les chlorures et hydroxydes de cuivre étaient autrefois appelés chlorures de cuivre basiques.
5. Les hydroxydes et sulfates de cuivre étaient autrefois appelés sulfates de cuivre basiques.
6. Les hydroxydes et nitrates de cuivre étaient autrefois appelés nitrates de cuivre basiques.

se forment à l'extérieur (p. ex. sulfures de cuivre, chlorures et hydroxydes de cuivre, sulfates et hydroxydes de cuivre). Les patines artificielles sont habituellement obtenues en mélangeant plusieurs produits chimiques (p. ex. sels, acides ou bases, oxydants), mélange qui est ensuite appliqué à chaud, quoiqu'il le soit parfois à froid. Les finis brun foncé et noirs sont généralement obtenus au moyen de solutions aqueuses de sulfures, par exemple sulfure d'ammonium, sulfure de sodium ou sulfure de potassium, à l'exception du fini foncé d'alliages de cuivre utilisés pour certains instruments scientifiques et qui lui est dû à l'emploi de produits chimiques exotiques (p. ex. solutions contenant du platine, de l'arsenic ou du mercure). Les finis verts sont obtenus avec des solutions aqueuses de sulfates (p. ex. sulfate d'ammonium ou sulfate de cuivre), de chlorures (p. ex. chlorure d'ammonium ou chlorure de cuivre) ou de nitrates (p. ex. nitrate de cuivre). On peut obtenir une patine d'un brun rougeâtre en se servant de nitrate ferrique. L'hydroxyde et nitrate de cuivre (gerhardtite) est un composé présent dans les patines artificielles qui se trouve rarement sur les bronzes laissés à l'extérieur.

L'application d'une patine artificielle est une opération délicate : l'emploi d'une quantité excessive de solution ou les tentatives pour faire accélérer l'opération ont tendance à causer des accumulations de couches superficielles non adhérentes de produits chimiques qui sèchent sur la surface. Faute d'enlever ces produits inaltérés, les produits chimiques résiduels peuvent accélérer la corrosion. Ainsi, si l'humidité relative ambiante augmente, les produits chimiques inaltérés résiduels peuvent se dissoudre au contact de l'humidité à la surface de l'objet et former un électrolyte qui stimule la corrosion. Hughes (1992) et Otieno-Alego *et al.* (1998) soulignent que la patine artificielle du bronze n'assure pas une protection marquée contre la corrosion du métal de base.

Sources : Birnie (1993); Hughes et Rowe (1982); Hughes (1992, 1993); Otieno-Alego *et al.* (1998); Scott (2002); Shearman (1976); Young (2000); Young et Fennell (1980).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Quand le cuivre et ses alliages sont exposés à un milieu propre à température ambiante, ils se couvrent d'une pellicule d'oxyde principalement formée de cuprite. Cette couche d'oxyde se forme rapidement sur les objets dès qu'ils sont exposés à un tel milieu. Par contre, la vitesse à laquelle elle se forme ralentit avec le temps et la couche d'oxyde reste mince — si mince qu'elle est invisible. C'est seulement si le cuivre est chauffé que la couche d'oxyde épaissit suffisamment pour prendre des teintes de polarisation.

Source : Mattsson et Holm (1982).

Ternissure : le cuivre et ses alliages ternissent quand ils sont exposés à de l'air qui contient du soufre en état d'oxydation réduit (p. ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle, soufre élémentaire). Les matériaux utilisés dans les vitrines et les réserves (p. ex. caoutchouc vulcanisé au soufre), la pollution (p. ex. sulfure d'hydrogène) et les objets (p. ex. le bois) extraits de milieux anaérobies contaminés

par des composés de soufre réduit dégagés par des bactéries sulfatoréductrices sont sources de composés de soufre réduit, entre autres. Le cuivre réagit avec ces gaz contenant du soufre, ce qui donne lieu à une couche de ternissure formée de sulfures de cuivre foncés, comme la chalcocite.

Plusieurs cas de taches semblables à des moisissures sur des objets en alliages de cuivre exposés ou mis en réserve ont été signalés. Ces excroissances tridimensionnelles ont parfois pris la forme de taches noires alors que dans d'autres cas, elles ont été d'un brun rougeâtre ou dorées. Toutefois, l'analyse de ces taches a révélé la présence de divers sulfures de cuivre (p. ex. digénite, covellite, chalcocite). Ces taches sont vraisemblablement attribuables à une réaction entre le cuivre et les composés de soufre réduit présents dans l'air, et non le fait d'une attaque microbiologique comme on l'avait pensé à l'origine.

Sources : Eggert et Sobottka-Braun (1999); Graedel *et al.* (1987a); Hjelm-Hansen (1984); Kammlott *et al.* (1984); Lee et Thickett (1996); Mattsson et Holm (1982); Scott (2002); Weisser (1990).

Contamination ponctuelle : la sueur et autres résidus qui demeurent à la surface des objets en alliages de cuivre qui ont été manipulés peuvent causer des traces de doigts, des taches foncées ou une corrosion ponctuelle verte — qui peuvent être très visibles et gênantes dans le cas d'objets au poli éclatant. La contamination par les chlorures peut être le fait d'un contact direct ou du voisinage entre divers matériaux et des objets en alliages de cuivre. Par exemple, maints objets faits de poly(chlorure de vinyle) (p. ex. certains tuyaux en Tygon) ou en polychloroprène (p. ex. caoutchouc Neoprene) peuvent dégager de l'acide chlorhydrique en se dégradant. De même, en vieillissant, les plastiques peuvent libérer des acides non chlorés qui peuvent causer la corrosion du cuivre et la formation de taches vertes aux endroits où il y a contact direct; l'acide phtalique, par exemple, peut se former par hydrolyse des plastifiants à base d'esters de phtalate que contient le poly(chlorure de vinyle). La poussière contaminée par des particules de sulfate d'ammonium peut aussi causer la formation de taches vertes (p. ex. posnjakite, antlérite, brochantite) sur les alliages de cuivre.

Sources : Bailey et Zaccardi (1983); Lobnig *et al.* (2003); Nagy (1999); Shashoua (2001).

Acides organiques volatils : les produits en bois, certaines peintures, les matériaux de construction dont sont faits les meubles d'exposition et de mise en réserve et la dégradation de matières organiques peuvent tous dégager des gaz volatils qui peuvent causer la corrosion des alliages de cuivre. Par exemple, on a relevé la présence de produits de corrosion du cuivre blancs, verts et bleu-vert sur des alliages de cuivre qui avaient été exposés à des acides organiques volatils comme l'acide acétique (acide éthanoïque) ou l'acide formique (acide méthanoïque); on a aussi trouvé du carbonate et hydroxyde de plomb blanc (céruse) sur des alliages de cuivre contenant du plomb, et du formiate de zinc hydraté blanc sur un alliage de cuivre riche en zinc. De même, la présence de produits de corrosion verts et bleu-vert a été notée sur des objets en alliages de cuivre rangés dans des caisses ou des meubles en bois. Une analyse a confirmé la présence d'acétate de cuivre monohydraté vert (éthanoate de cuivre monohydraté, vert-de-gris neutre).

Il est parfois possible de tirer parti de la réaction du cuivre quand il est exposé à des acides organiques volatils. Autrefois, on obtenait les acétates de cuivre vert et bleu qui servaient de pigments dans les peintures en exposant des plaques de cuivre à des émanations d'acide acétique. Les produits de corrosion du cuivre résultant étaient un mélange de vert-de-gris neutre, de couleur verte, et de vert-de-gris basique, de couleur bleue (acétate et hydroxyde de cuivre pentahydraté).

Il faut noter que même si le terme « vert-de-gris » sert principalement à désigner les acétates de cuivre dont la composition chimique varie et la couleur va du vert au bleu, il peut aussi désigner, plus généralement, les produits de corrosion verts indésirables présents sur des alliages de cuivre et qui ne sont pas forcément des acétates de cuivre.

Sources : Kühn (1993); Lang (1996); Lee et Thickett (1996); Oddy et Bradley (1993); Paterakis (1998, 2003); Scott *et al.* (2001); Scott (2002); Trentelman *et al.* (2002); Wilthew (1993).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

Les alliages de cuivre nouvellement exposés à un milieu extérieur se corrodent rapidement. Les produits de corrosion solubles dans l'eau qui se forment en premier [p. ex. sulfate de cuivre(II) ou chlorure de cuivre(II)] peuvent être facilement lavés par la pluie, ce qui cause des taches vertes sur les surfaces adjacentes, particulièrement la pierre et le béton poreux. À mesure que la corrosion progresse dans l'année qui suit l'installation à l'extérieur, la surface des alliages de cuivre se couvre progressivement d'une couche insoluble de cuprite, voire de sulfures

de cuivre. Alors que cette couche épaissit, des teintes de polarisation mauves et bleues se forment et la surface fonce. Quiconque a eu l'occasion d'observer l'installation d'un toit en cuivre neuf reconnaîtra ce phénomène de noircissement, cas qui est illustré par la figure 6.4.

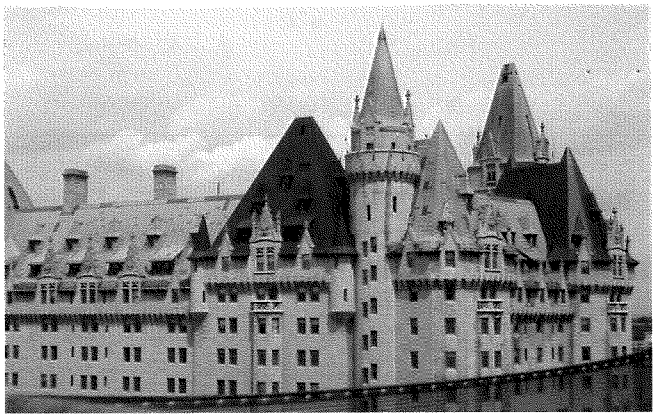

Figure 6.4. Pièces originales et récemment remplacées du toit en cuivre de l'hôtel Château Laurier à Ottawa. Les pièces vertes sont d'origine (datant d'environ 1912) tandis que les plus foncées ont été remplacées récemment (1990 et 1991). La photo a été prise en 1993. [Voir planche couleur p. 90.]

Si l'exposition à l'extérieur se poursuit pendant plusieurs années, la vitesse de corrosion des alliages de cuivre ralentit peu à peu, à mesure que des produits de corrosion insolubles y adhèrent en surface. Ces produits forment une structure en couches grossières, soit une couche d'oxyde de cuivre(I) adjacente à la surface du métal qui est recouverte d'une autre couche principalement formée de composés verts de cuivre(II).

Sur les grandes surfaces planes de cuivre (p. ex. les toitures de cuivre), les produits de corrosion se forment en une couche dont l'épaisseur est relativement uniforme, tout comme la couleur verte. On peut en voir un exemple au site Web de la Copper Development Association (www.copper.org), qui contient un tableau qui retrace l'altération de la couleur des toits de cuivre au fil du temps (architecture.copper.org/weathering-chart.html). Toutefois, la situation est différente dans le cas des objets tridimensionnels en cuivre (p. ex. sculptures de bronze), où les produits de corrosion tendent à varier par l'épaisseur, la couleur (du noir au vert pâle) et la distribution (taches éparses, traînées). On observe parfois des « îlots » de dépôts en croûte noire qui s'élèvent des parties vertes plus basses. Les parties qui sont facilement délavées par la pluie prennent généralement une coloration uniforme vert pâle tandis que celles qui sont protégées de la pluie ont tendance à être noires en partie à cause des corps étrangers, dont débris, suie, polluants et autres matériaux, qui s'y accumulent. Les sels solubles ou hygroscopiques qui peuvent être présents dans ces corps étrangers peuvent stimuler la corrosion lorsque l'humidité relative est élevée.

Les polluants atmosphériques (p. ex. dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ozone) accélèrent la corrosion des alliages de cuivre à l'extérieur. Des études faites en laboratoire ont révélé que le dioxyde d'azote ou l'ozone, combiné au dioxyde de soufre, augmente fortement la vitesse de corrosion du cuivre dans un milieu humide.

Les parties vertes délavées par la pluie des alliages de cuivre à l'extérieur sont principalement formées de brochantite, plutôt que de cuprite. Les parties plus foncées, soit celles qui sont protégées de la pluie, contiennent généralement un mélange de plusieurs composés, souvent des particules foncées (p. ex. quartz, suie, poussière) mêlées avec des sels de cuivre(II) verts, comme la brochantite, ou l'un des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) (atacamite, clinoatacamite, paratacamite) plutôt que de la cuprite. Des dépôts blancs de gypse (sulfate de calcium dihydraté) se forment parfois à la surface de sculptures lorsque des résidus des matériaux de plâtrage se dissolvent à l'intérieur, s'écoulent par des fissures ou des pores du moulage, puis se déposent sur la surface de la sculpture. Les déjections laissées par les oiseaux peuvent aussi endommager les alliages de cuivre, soit par une réaction directe avec les éléments présents dans l'urine, soit parce qu'ils sont propices à la croissance de champignons : l'urine des oiseaux contient des quantités variables d'ammoniaque, d'acide urique et de phosphates; son pH varie entre 5 et 8. Les excréments d'oiseaux sont propices à la croissance de moisissures, ce qui a pour effet d'abaisser le pH (p. ex. de 7 à moins de 4).

Sources : Cowden (1995); Graedel (1987a, 1987b); Graedel *et al.* (1987b); Lins et Power (1994); Richardson (1993); Robbiola *et al.* (1993); Scott (2002); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b, 1998c); Strandberg et Johansson (1997, 1998); Strandberg *et al.* (1996); Zahner (1995a).

Sulfates : quand les alliages de cuivre sont exposés à de l'air extérieur contaminé par du dioxyde de soufre,

celui-ci peut se dissoudre dans l'eau de surface et réagir avec le cuivre pour former des hydroxydes et sulfates de cuivre(II). La brochantite, que l'on trouve habituellement dans les parties vertes délavées par la pluie, est l'hydroxyde et sulfate de cuivre le plus souvent présent sur les sculptures de bronze placées à l'extérieur. L'antlérite est moins commune, mais il est souvent possible de la détecter aux endroits abrités où les débris ont tendance à s'accumuler. Elle précipite dans des conditions plus acides que la brochantite et on pense qu'elle se forme de préférence en présence d'ions chlorure. Des études faites en laboratoire ont montré que l'antlérite peut se former dans des milieux qui contiennent du chlorure de sodium et du dioxyde de soufre.

On a parfois relevé la présence d'autres sulfates de cuivre(II) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur, comme la posnjakite et la chalcanthite, aisément soluble. Ces sulfates sont considérés comme des composés transitoires ou intermédiaires qui sont indicateurs d'une corrosion récente du cuivre. Ils sont soit lavés par la pluie, soit convertis en hydroxydes et sulfates de cuivre(II) plus stables, comme la brochantite.

Sources : Graedel *et al.* (1987b); McNeil et Mohr (1992b); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b,1998c); Strandberg et Johansson (1998); Strandberg *et al.* (1996); Woods et Garrels (1986a).

Chlorures : quand la surface d'un alliage de cuivre placé à l'extérieur est contaminé par de fortes concentrations d'ions chlorure (p. ex. provenant des milieux marins, de l'utilisation à proximité de sels de déglaçage ou de la pollution atmosphérique), des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) peuvent se former. Par exemple, on a relevé la présence d'atacamite et de paratacamite (ou de clinoatacamite) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur. Parfois, on a aussi constaté la présence de nantokite, un chlorure de cuivre(I).

Sources : Graedel *et al.* (1987b); Jambor *et al.* (1996); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a, 1998b, 1998c); Strandberg et Johansson (1998); Strandberg *et al.* (1996); Woods et Garrels (1986a).

Carbonates : les carbonates de cuivre, et les carbonates et hydroxydes de cuivre, se forment sur les alliages de cuivre quand le dioxyde de carbone gazeux se dissout dans l'eau et réagit avec le métal sous-jacent. On a observé la présence de malachite et de chalconatronite sur des statues de bronze placées à l'extérieur, mais seulement rarement. C'est vraisemblablement parce qu'elles se convertissent en hydroxydes et sulfates de cuivre en raison de la présence de dioxyde de soufre.

Sources : Bullard *et al.* (1998); Graedel *et al.* (1987b); Meakin *et al.* (1992); Römich (1996); Scott (2002); Sirois *et al.* (2003b); Strandberg et Johansson (1998); Woods et Garrels (1986a).

Sulfures : on a constaté la présence de plusieurs sulfures de cuivre (p. ex. chalcocite, djurléite, geerite) sur des alliages de cuivre placés à l'extérieur. Leur formation peut être le fait d'une réaction avec les produits chimiques de patinage, comme l'ammonium, le potassium ou les sulfures de sodium, ou de la réaction de l'alliage de cuivre avec du sulfure d'hydrogène, surtout si les alliages de cuivre se trouvent près d'usines de pâtes et papiers.

Sources : Hughes et Rowe (1982); Selwyn *et al.* (1996); Van Zelst et Lachevre (1983).

CORROSION SOUS COUVERT

La couche superficielle des alliages de cuivre enfouis peut devenir grossière et se couvrir d'une couche relativement épaisse de produits de corrosion du cuivre. Cette couche se divise habituellement en une couche interne, voisine de la surface du métal, formée de composés de cuivre(I) – principalement de la cuprite (dont la couleur vire du jaune, à l'orange, et du rouge au mauve à mesure que la taille des cristaux augmente). Cette couche peut aussi contenir de la nantokite, chlorure de cuivre(I), lorsque des ions chlorure sont présents dans le milieu dans lequel l'alliage est enfoui. Ces composés de cuivre(I) sont recouverts de couches externes formées de composés de cuivre(II) qui sont bleus ou verts et qui contiennent un ou plusieurs sels de cuivre(II). La cuprite et la malachite sont les produits de corrosion que l'on retrouve le plus souvent sur les alliages de cuivre qui ont été enfouis dans le sol. La « surface originale » ou forme d'un objet archéologique peut être préservée dans une couche de cuprite, sous les couches externes de composés de cuivre(II).

Des études récemment faites en Suède et ayant pour objet des bronzes anciens ont révélé que la corrosion sous couvert est accélérée par des conditions propices à la rétention d'humidité autour des objets ainsi que par des fortes concentrations de suie (carbone) ou de phosphate dans le sol. De plus, les bronzes mis au jour plus récemment sont en moins bon état que ceux qui ont été extraits plus tôt, peut-être à cause de la hausse de la pollution atmosphérique et de

la proximité de leur emplacement à des routes sur lesquelles sont épandus des sels de déglaçage.

Sources : Fjaestad *et al.* (1996, 1998); Gettens (1970); MacLeod (1991); Scott (2002).

Alliages de cuivre et d'étain : au moment de leur mise au jour, la surface des bronzes chinois à fort titre d'étain et d'autres alliages de cuivre et d'étain anciens peut varier d'une magnifique patine lisse à une surface épaisse et rugueuse, plus caractéristique des alliages de cuivre enfouis. Cette variante est due au fait que les alliages de cuivre et d'étain peuvent faire l'objet d'une corrosion préférentielle du cuivre (décuprification) ou d'une corrosion préférentielle de l'étain (déstannisation). La surface de certains objets de cuivre riche en étain qui ont été recouvrés est recouverte d'une mince couche d'oxydes d'étain et la phase δ restante suffit à prêter une teinte argentée à l'objet. Dans le cas d'autres objets, la patine superficielle noire consiste en une couche plus épaisse d'oxydes d'étain. Ces patines sont souvent d'une grande beauté et fortement prisées.

Sources : Chase (1994); Gettens (1970); Meeks (1986, 1993a); Robbiola *et al.* (1993, 1998a, 1998b); Scott (2002); Strandberg *et al.* (1997).

Carbonates : la présence de dioxyde de carbone dans un milieu où des objets sont enfouis peut mener à la formation de carbonates et hydroxydes de cuivre(II), telles la malachite verte et l'azurite bleue, qui ont été retrouvées sur des alliages de cuivre anciens retirés d'espaces clos et humides dans des tombes souterraines, où l'oxydation des matières organiques peut donner lieu à de fortes concentrations de dioxyde de carbone. La malachite a tendance à se former sur les alliages de cuivre qui sont en contact avec des eaux souterraines qui contiennent du dioxyde de carbone dissous tandis que l'azurite se forme de préférence dans des conditions plus sèches, où les concentrations de dioxyde de carbone sont élevées. La georgéite métastable, qui peut se former provisoirement sur les alliages de cuivre avant d'être transformée en malachite, et la chalconatronite, dont on a observé la présence sur des alliages de cuivre en provenance de l'Égypte, où le sol est riche en divers sels à cause de l'évaporation, comptent parmi d'autres carbonates de cuivre qui se forment pendant l'enfouissement. La chalconatronite, de couleur bleu turquoise, est présentée à la figure 6.5.

Sources : Gettens (1970); Gettens et Frondel (1955); MacLeod (1991); Pollard *et al.* (1990, 1991); Scott (2002); Sirois (2003); Woods et Garrels (1986a).

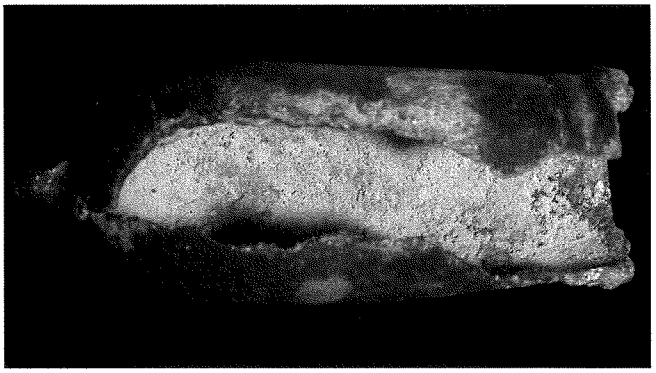

Figure 6.5. Un situla égyptien fait d'un alliage de cuivre (MRO 976.151.45) recouvert d'un produit de corrosion bleu turquoise qui s'est avéré être de la chalconatronite. Photo fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MRO. [Voir planche couleur p. 90.]

Chlorures : on a relevé la présence de divers composés contenant des chlorures sur des alliages de cuivre archéologiques, soit principalement la nantokite, un chlorure de cuivre(I) à la texture cireuse, et l'atacamite, la clinoatacamite, la paratacamite et (rarement) la botallackite, qui sont des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) de couleur verte. On a aussi trouvé de l'ériochalcite, un chlorure de cuivre(II) dihydraté bleu-vert, sur un objet fait d'un alliage de cuivre et provenant d'Égypte.

Quand les alliages de cuivre enfouis sont exposés à des chlorures, le cuivre en état de corrosion attire des ions chlorure présents dans le milieu immédiat vers l'interface entre le métal et la corrosion. Dans un milieu pauvre en oxygène (c.-à-d. conditions de réduction) et acide, les ions cuivre(I) et les ions chlorure précipitent et forment de la CuCl (nantokite) contre la surface du métal, soit dans la couche de cuprite ou sous celle-ci, et sous la couche externe formée de divers sels de cuivre(II). La précipitation de la nantokite est une forme de corrosion par piqûres où la zone anodique (le cuivre en état de corrosion) est isolée sous une pellicule conductrice (p. ex. cuprite, dorure, carbone) et la zone cathodique correspondante (réduction de l'oxygène) se trouve au-dessus de la pellicule conductrice. La séparation des zones anodique et cathodique engendre un mécanisme qui permet la concentration des ions chlorure aux points anodiques, ce qui est propice à la formation de la CuCl insoluble et d'ions chlorure complexes cuivre(I). Grise, son apparence rappelle celle de la paraffine et elle peut être teintée de vert. L'accumulation de la nantokite dans les couches de corrosion des alliages de cuivre archéologiques peut être à l'origine d'un problème de corrosion dit « maladie du bronze »

qui se manifeste une fois l'objet mis au jour (des précisions sur la maladie du bronze sont fournies ci-dessous, à la rubrique consacrée à la corrosion survenant après la mise au jour).

Sources : Brock (2001); Fabrizi et Scott (1987); Gettens (1970); Jambor *et al.* (1996); MacLeod (1991); McNeil et Little (1991); Paterakis (2000); Scott (2000a, 2002).

Phosphates : on a relevé la présence de deux sels de phosphate de cuivre(II) sur des alliages de cuivre archéologiques: la libethénite et la sampléite. Des os ou des sols riches en phosphate (p. ex. en Égypte) pourraient être la source des ions phosphate dans le milieu d'enfouissement.

Sources : Fabrizi et Scott (1987); Fabrizi *et al.* (1989); Gettens (1970); Griffin (2000); Scott (2000b, 2002).

Hydroxydes : on a noté la présence de spertiniite, un hydroxyde de cuivre(II), sur un objet de cuivre complètement minéralisé et, peut-être, sur un objet retrouvé dans un environnement marin. D'une couleur que l'on peut qualifier de bleu turquoise, cet hydroxyde rare est instable en présence de dioxyde de carbone et d'eau (quoiqu'il existe dans la nature sous forme de minéral spertiniite, repéré pour la première fois dans une mine du Québec).

Sources : Grice et Gasparrini (1981); MacLeod (1991); Paterakis (1999, 2003); Richardson (1993); Scott (1997, 2002).

Sulfures : les bactéries sulfatoréductrices prolifèrent dans les milieux anaérobies (p. ex. sous l'eau, dans les sols détrempés) et peuvent dégager de fortes concentrations de sulfure d'hydrogène ou de soufre élémentaire, ou les deux. Les alliages de cuivre enfouis dans des milieux anaérobies sont donc exposés à du sulfure d'hydrogène ou soufre élémentaire, ce qui peut donner lieu à la formation de sulfures de cuivre à mesure qu'ils se corrodent. On a ainsi relevé la présence de plusieurs sulfures de cuivre différents (chalcocite, covellite, digénite, djurléite, geerite) sur des alliages de cuivre qui avaient été enfouis dans des milieux anaérobies, quoique la chalcocite soit le plus commun d'entre eux.

On a aussi trouvé de la chalcopyrite et de la bornite, sulfures de cuivre qui contiennent du fer, sur des objets en alliages de cuivre retrouvés enfouis dans des milieux anaérobies. La chalcopyrite est souvent d'un jaune doré (mais elle peut parfois être brune ou bleu iridescent et mauve) et peut ressembler à une dorure quand elle précipite sur la surface externe d'un objet. Il peut être difficile de voir si les sulfures ont été appliqués délibérément ou s'ils se sont déposés pendant que l'objet était enfoui.

La chalcopyrite est instable lorsque le taux d'humidité relative dépasse environ 60 %. En cas d'exposition à de l'air aussi humide, le sulfure peut s'oxyder en sulfates (p. ex. antlérite ou guildite), voire en acide sulfurique. La formation d'acide sulfurique est particulièrement dangereuse parce que celui-ci risque d'endommager encore plus les métaux et autres matières présentes. Par conséquent, si un objet mis au jour présente de la chalcopyrite, il ne doit pas être exposé à un milieu très humide.

Sources : Clydesdale (1993); Duncan et Ganiaris (1987); Eggert et Kutzke (2002); Gettens (1970); Howie (1992); MacLeod (1991); McNeil et Little (1999); McNeil et Mohr (1993); McNeil *et al.* (1991); Schweizer (1994); Scott (2002); Sequeira (2000).

Sulfates : quoique l'on trouve rarement des sulfates de cuivre(II) sur des objets en cuivre qui ont été enfouis, la connellite, un sel de cuivre complexe, a été notée.

Sources : Gettens (1970); MacLeod (1991); McNeil et Mohr (1992b).

CORROSION APRÈS MISE AU JOUR (MALADIE DU BRONZE)

Le terme « maladie du bronze » est en usage depuis longtemps pour désigner la formation de dépôts vert pâle poudreux à la surface des alliages de cuivre archéologiques (un exemple est fourni à la figure 6.6). On disait autrefois que les objets qui présentaient cette forme de corrosion étaient « malades » et la

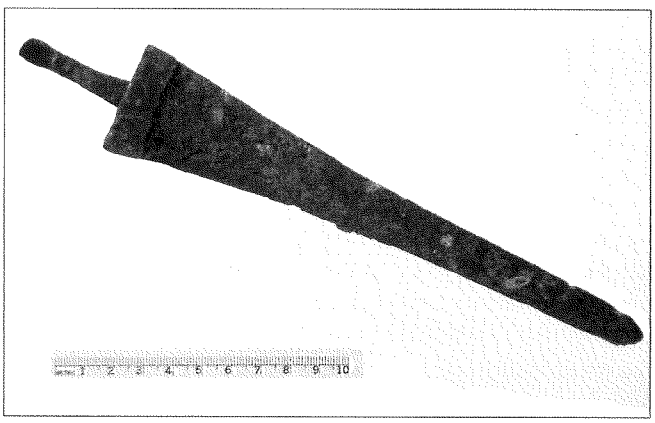

Figure 6.6. Ces taches de corrosion (chlorures et hydroxydes de cuivre) vert vif sur une lame faite d'un alliage de cuivre archéologique sont signes de la maladie du bronze. [Voir planche couleur p. 90.]

cause de telle maladie était attribuée à une infection fongique ou bactérienne. Toutefois, on sait aujourd'hui que cette forme de corrosion est causée par une contamination par des chlorures. Selon D.A. Scott, la maladie du bronze se résume à l'interaction entre des espèces contenant des chlorures et présentes dans la patine du bronze, d'une part, et l'humidité et l'air d'autre part (1990) ainsi qu'à la détérioration progressive des alliages de cuivre anciens causée par la présence d'un chlorure cuivreux (la nantokite) tout près de la surface métallique qui demeure, quelle qu'elle soit (2002).

La nantokite, un chlorure de cuivre(I) à la texture cireuse et de couleur grise (voir l'exemple fourni à la figure 6.7), est la principale source d'espèces contenant des chlorures dans la couche de corrosion des alliages de cuivre archéologiques. Tant que la nantokite est isolée de l'air ambiant par les couches externes de corrosion, il ne se produit aucune réaction. Par contre, si les couches externes qui recouvrent la nantokite se fissurent, s'endommagent ou même sont supprimées, la nantokite est exposée au milieu. Elle peut alors réagir avec l'humidité présente dans l'air et former des chlorures et hydroxydes de cuivre — symptômes de la maladie du bronze. Un schéma de la maladie du bronze est présenté à la figure 6.8.

Scott (1990) a avancé la réaction suivante pour expliciter l'oxydation et l'hydrolyse de la nantokite :

$$4CuCl(s) + O_2(g) + 4H_2O \rightarrow 2Cu_2Cl(OH)_3(s) + 2H^+ + 2Cl^-$$

Figure 6.7. La partie gris pâle de cette fibule (MRO 959.91.22) est de la nantokite, principale cause de la maladie du bronze dans le cas des alliages de cuivre archéologiques. La grande partie grise est entourée de petites parties rougeâtres, de la cuprite, et de parties du vert vif typique des chlorures et hydroxydes de cuivre. Photographie par S. Stock, fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MOR. [Voir planche couleur p. 91.]

Cette réaction donne des chlorures et hydroxydes de cuivre(II) verts qui ont l'apparence des dépôts poudreux verts caractéristiques de la maladie du bronze. L'analyse des produits de corrosion contenus dans ces dépôts révèle l'un ou plusieurs chlorures et hydroxydes de cuivre (p. ex. atacamite, clinoatacamite, paratacamite) (ces chlorures et hydroxydes de cuivre présentent des stabilités thermodynamiques semblables et la formation de l'un ou l'autre est fonction des conditions ambiantes). On pense que la formation d'acide chlorhydrique (HCl) stimule la corrosion du métal qui demeure, éventuellement selon la réaction suivante :

$$2Cu(s) + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2CuCl(s) + H_2(g)$$

ce qui produit plus de nantokite (CuCl).

Strandberg et Johansson (1998) ont proposé une autre réaction d'oxydation et d'hydrolyse de la nantokite, à savoir :

$$6CuCl(s) + 1^1/_2O_2(g) + 3H_2O \rightarrow 2Cu_2Cl(OH)_3(s) + 2Cu^{2+} + 4Cl^-$$

Les produits de cette réaction sont les chlorures et hydroxydes de cuivre(II), et le chlorure de cuivre(II) soluble $CuCl_2$, qui peuvent réagir avec le métal cuivre qui demeure selon la réaction suivante :

$$2Cu(s) + 2Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow 4CuCl(s)$$

Une fois de plus, le produit de la réaction est la nantokite (CuCl).

Dans un cas comme dans l'autre, les ions chlorure sont graduellement supprimés à mesure qu'ils se lient dans

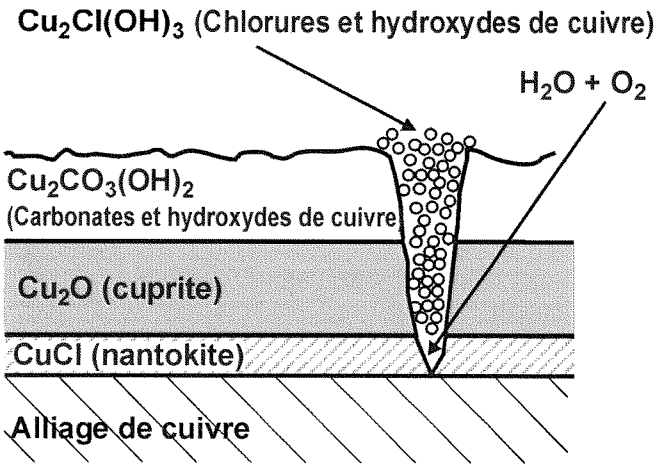

Figure 6.8. Schéma de la maladie du bronze sur les alliages de cuivre archéologiques. D'après Organ (1970).

les chlorures et hydroxydes de cuivre(II) solides. En présence d'une faible quantité de nantokite, la corrosion pourrait arrêter une fois les ions chlorure intégrés aux chlorures et hydroxydes de cuivre(II) solides. Cependant, si la couche de nantokite présente sur des alliages de cuivre archéologiques est épaisse, cela peut suffire à causer la corrosion de tout le métal qui reste et à provoquer la destruction totale de l'objet.

Sources : Gilberg (1988); McNeil et Mohr (1992a); McNeil et Selwyn (2001); Organ (1970); Pollard *et al.* (1989, 1992); Richardson (1993); Scott (1990, 2000a, 2002); Strandberg et Johansson (1998).

MALADIE DU BRONZE NON TRADITIONNELLE

Traditionnellement, la maladie du bronze a été associée aux alliages de cuivre archéologiques, à l'accumulation de nantokite pendant l'enfouissement et à la formation de chlorures et hydroxydes de cuivre à la suite de l'oxydation et de l'hydrolyse de la nantokite une fois les objets mis au jour. Cependant, les ions chlorure peuvent aussi causer la corrosion du cuivre et provoquer des symptômes de la maladie du bronze sur des alliages de cuivre non archéologiques qui se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur. Ce type de corrosion est dû à l'exposition à un électrolyte qui contient des ions chlorure dissous et la nantokite peut se former, comme produit intermédiaire, pendant cette réaction.

Les alliages de cuivre (p. ex. sculptures de bronze) placés à l'extérieur sont souvent exposés à des solutions contenant des ions chlorure (p. ex. eau de mer ou sels de déglaçage) et il n'est pas rare de relever sur ces objets des chlorures et hydroxydes de cuivre [les symptômes (c.-à-d. les produits de réaction) de la maladie du bronze]. Quoique la formation de ces chlorures et hydroxydes de cuivre puisse résulter de la formation de la patine d'origine, il est plus probable qu'ils soient attribuables à la corrosion du cuivre en réaction à des ions chlorure présents dans le milieu. L'identification occasionnelle de nantokite sur ces objets prouve que les couches de corrosion externes l'ont isolée de l'humidité ambiante.

Les alliages de cuivre conservés à l'intérieur ne sont normalement pas exposés à des solutions qui contiennent des chlorures. Malgré tout, on relève souvent la présence de chlorures et hydroxydes de cuivre dans la patine et dans les taches de corrosion ponctuelle présentes sur les objets (quoiqu'il soit alors beaucoup plus rare de trouver de la nantokite). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les sculptures faites d'alliages de cuivre sont habituellement patinées au moyen de produits chimiques et, souvent, avec des solutions qui contiennent des chlorures. Lorsqu'une patine à base de chlorures a été employée, elle peut contenir de la nantokite contre la surface du métal ou des résidus de solution qui n'ont pas réagi. Tant que la nantokite et les produits chimiques résiduels ne sont pas en contact avec de l'air humide, ils ne réagiront pas, mais tout changement qui entraîne leur exposition à de l'air humide peut permettre le déclenchement de nouveaux mécanismes de corrosion. Cette exposition peut prendre la forme d'une exposition fortuite à de l'air humide ou de dommages (ou fissures) de la patine superficielle qui permet l'exposition des couches sous-jacentes à l'air humide. La sculpture intitulée *The Sun*, de R. Lippold, qui se trouve au Metropolitan Museum of Art de New York constitue un exemple de « maladie du bonze » sur une sculpture moderne conservée à l'intérieur. Cette sculpture est en fil de bronze doré. Au cours des années, le fil s'est recouvert de pustules vertes qui défigurent l'œuvre et les fils ont commencé à briser. On a relevé la présence de nantokite et de paratacamite (probablement de la clinoatacamite) dans les produits de corrosion.

Sources : Flotte et Dommermuth (2000); Robbiola *et al.* (1993); Selwyn *et al.* (1996); Strandberg (1998a); Weisser (1987); Woods et Garrels (1986b).

CORROSION CAUSÉE PAR LA CONTAMINATION AU SODIUM

Dans certains cas, une corrosion inhabituelle et parfois inattendue, contenant du sodium et de couleur bleu tirant sur le bleu-vert ou blanche, se remarque sur les objets en alliages de cuivre mis en réserve ou exposés dans les musées.

Ces produits de corrosion bleus peuvent être des résidus provenant du milieu d'enfouissement. Les sols égyptiens, par exemple, sont riches en carbonates de sodium hydratés (p. ex. le minéral natron); la présence du rare minéral chalconatronite a d'ailleurs été notée l'une des premières fois qu'elle a été décelée sur un alliage de cuivre provenant d'Égypte. Toutefois, ces produits de corrosion qui contiennent du sodium peuvent aussi provenir de sources d'ions sodium autres que celles présentes dans le milieu d'enfouissement, p. ex. des résidus de produits chimiques à base de sodium ayant servi à traiter un objet en alliage de cuivre et qui n'ont pas été correctement rincés [les traitements à base de sodium incluent, par exemple, le fait de tremper un objet dans du carbonate de sodium ou du sesquicarbonate

de sodium (carbonate de sodium équimolaire et bicarbonate de sodium), la réduction électrochimique dans un électrolyte d'hydroxyde de sodium et le décapage dans du glycérol alcalin (hydroxyde de sodium additionné de glycérine), du sel de Rochelle alcalin (hydroxyde de sodium additionné de tartrate de potassium et de sodium) ou du Calgon (hexamétaphosphate de sodium)]. Les ions sodium peuvent aussi être libérés par un matériau instable qui se trouve en contact avec l'alliage de cuivre. Un verre instable, par exemple, peut se couvrir d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium sous forme d'ions alcalins non combinés (p. ex. Na^+, K^+) dans l'échange du verre avec les ions H^+ de l'eau.

Les ions sodium qui demeurent, le cas échéant, peuvent réagir avec l'humidité ambiante et former de l'hydroxyde de sodium ou avec d'autres gaz présents dans l'atmosphère (p. ex. dioxyde de carbone, acide acétique) et former une efflorescence poudreuse blanche (p. ex. carbonate de sodium, acétate de sodium trihydraté). L'hydroxyde de sodium est extrêmement hygroscopique et, à température ambiante, absorbe l'humidité présente dans l'air dès que le taux d'humidité relative dépasse environ 10 %. Les solutions d'hydroxyde de sodium peuvent absorber rapidement le dioxyde de carbone présent dans l'air et précipitent en carbonate de sodium. Les solutions d'hydroxyde de sodium peuvent aussi absorber l'acide acétique (p. ex. dégagé par le bois qui se trouve à proximité) et précipitent en acétate de sodium (éthanoate de sodium).

Les ions sodium résiduels peuvent aussi réagir avec les ions cuivre pour former des produits de corrosion nouveaux qui sont de diverses teintes de bleu. On a relevé la présence de deux tels composés de cuivre et de sodium sur des alliages de cuivre : d'une part, la chalconatronite, de couleur bleu ou bleu-vert et dont les taches de couleur bleu pâle, caractéristique d'une corrosion active, ont été confondues avec la maladie du bronze. La formation de la chalconatronite pourrait être liée à la présence d'un ion carbonate complexe de cuivre(II) $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ qui fait virer les solutions qui le contiennent d'un bleu profond. D'autre part, un autre composé soit bleu pâle, soit turquoise, et qui est associé avec la mise en réserve ou l'exposition dans un milieu pollué par de l'acide acétique (éthanoïque). On continue de tenter de caractériser entièrement cette matière que l'on a décrite comme étant un acétate et carbonate de cuivre et de sodium (carbonate et éthanoate de cuivre et de sodium) dont la formule approximative est $CuNa(CH_3CO_2)(CO_3)$.

Sources : Bradley et Thickett (1999); Franzon (2000); Gettens et Frondel (1955); Horie et Vint (1982); MacLeod (1987a, 1987b); Merk (1978); Newton et Davison (1989); Oddy et Hughes (1970); Organ (1963); Paterakis (1999, 2003); Pollard *et al.* (1990); Strahan (1986); Tennent et Baird (1992); Thickett et Odlyha (2000); Thickett *et al.* (1998); Waller (1992); Weisser (1987).

CORROSION ASSOCIÉE À LA DÉGRADATION DU CAOUTCHOUC DUR (ÉBONITE, VULCANITE)

Les instruments scientifiques anciens et les objets historiques associés à la télégraphie et à la radio peuvent être composés de pièces en alliages de cuivre ainsi que des parties en caoutchouc dur. Quand ce caoutchouc se dégrade, l'élément soufre peut s'oxyder en acide sulfurique et causer la corrosion du cuivre. Pour plus d'information sur les problèmes de corrosion associés à la dégradation du caoutchouc dur, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Source : Bacon (1988).

CORROSION CAUSÉE PAR DES ACIDES GRAS

Les savons de cuivre se forment lorsque les alliages de cuivre sont en contact avec des acides gras libres. On a noté la présence de tels savons sur des alliages de cuivre qui avaient été en contact avec du cuir, sur des sculptures de bronze enduites de cire d'abeille et sur des pigments de laiton en paillettes servant à colorer le papier eutourant les crayons de cire (des savons de zinc étaient aussi présents sur ces paillettes). Pour plus d'information sur la formation des sels métalliques, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Sources : Burmester et Koller (1987); Helwig *et al.* (2001); Robinet et Corbeil (2003); Schrenk (1991, 1994); Sirois *et al.* (2002, 2003a); Tilbrooke (1980).

AMMONIAQUE ET CORROSION SOUS CONTRAINTE (FISSURANTE)

L'ammoniaque nuit aux alliages de cuivre parce qu'elle peut causer une corrosion uniforme et, dans le cas de certains alliages, une corrosion sous contrainte. En présence d'oxygène et d'humidité, le cuivre et ses alliages réagissent avec l'ammoniaque pour former des ions complexes cuivre(I) et ammonium, et cuivre(II) et ammonium, solubles. Bien des composés de cuivre(I) et de cuivre(II), même ceux qui ne sont que légèrement solubles dans l'eau, sont dissous par l'ammoniaque en raison de la stabilité de ces complexes. Il faut donc éviter tout contact entre les alliages de cuivre et les solutions contenant de l'ammoniaque,

y compris bien des produits commerciaux qui contiennent de l'ammoniaque, dont produits de nettoyage, cires pour le cuivre et le laiton et adhésifs et mastics à base d'acrylique (qui sont habituellement stabilisés avec de l'ammoniaque).

La corrosion sous contrainte est un mécanisme de corrosion qui cause la fissuration de certains alliages, et notamment les laitons, en présence d'une contrainte (voir l'exemple de corrosion sous contrainte du clairon à la figure 6.9). Les alliages de cuivre qui sont susceptibles de fissuration sous contrainte sont généralement aussi ceux qui sont susceptibles de lixiviation sélective. Par exemple, la phase α des alliages de cuivre et de zinc (laitons α) qui contiennent plus qu'environ 15 % massique de zinc ont cette susceptibilité et celle-ci augmente à mesure que le titre de zinc augmente jusqu'à 40 % massique. Les alliages de cuivre qui sont les plus résistants à la fissuration causée par la corrosion sous contrainte sont ceux de cuivre et de nickel.

L'ammoniaque stimule la corrosion sous contrainte parce qu'elle forme des complexes solubles avec

Figure 6.9. Fissure causée par la corrosion sous contrainte d'un clairon en laiton fabriqué par Snow of London (collection Bate, Université d'Oxford, nº 70). Photo fournie par l'Université d'Oxford.

les ions cuivre(I) et cuivre(II). Quand le cuivre est exposé à des solutions aqueuses qui contiennent de l'ammoniaque, l'oxygène dissous présent, le cas échéant, réagit avec le cuivre et forme des ions cuivre(I) qui réagissent alors avec l'ammoniaque pour former le complexe de cuivre(I) suivant :

$$2Cu(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O + 4NH_3(g) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

L'oxygène dissous peut alors oxyder les complexes de cuivre(I) en complexes de cuivre(II) :

$$2[Cu(NH_3)_2]^+ + {}^1/_2O_2(g) + H_2O + 4NH_3(g) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Le complexe de cuivre(II) peut désormais être réduit en complexe de cuivre(I) en réagissant avec le métal cuivre qui demeure :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu(s) \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^+$$

Cette réaction de réduction entretient le mécanisme de corrosion. On considère que l'ensemble de la réaction est autocatalytique dans la mesure où la réaction de réduction du complexe de cuivre(II) et d'ammoniaque libère plus d'ions cuivre(I) en solution et que ceux-ci sont ensuite oxydés en ions cuivre(II), ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion. D'autres solutions peuvent aussi causer la fissuration des alliages de cuivre associée à la corrosion sous contrainte (p. ex. citrates, tartrates, nitrites, carbonates, phosphates et amines).

Sources : Breedis et Caron (1993); Brock (2001); Mattsson et Holm (1982); Sequeira (2000); Zahner (1995b).

LIXIVIATION SÉLECTIVE

La lixiviation sélective désigne l'élimination sélective ou préférentielle de l'élément le plus chimiquement actif d'un alliage, laissant un dépôt poreux et peu résistant de l'élément le plus noble. Ce mécanisme affecte maints alliages de cuivre, p. ex. la perte sélective de l'aluminium dans les alliages de cuivre et d'aluminium (que l'on appelle désaluminisation) et la perte sélective du nickel dans les alliages de cuivre et de nickel (que l'on appelle dénickélification). Les alliages de cuivre et d'étain, selon les concentrations relatives de cuivre et d'étain présentes, peuvent être sujets à l'élimination sélective du cuivre (décuprification) ou à l'élimination sélective de l'étain (déstannisation). Comme le mécanisme de cette réaction est complexe, on recommande de consulter les ouvrages cités en référence pour obtenir plus de précisions.

Sources : Chase (1994); Gettens (1970); Meeks (1986, 1993a); Robbiola *et al.* (1993, 1998a, 1998b); Scott (2002); Strandberg *et al.* (1997).

Dézincification : la corrosion des alliages de cuivre et de zinc (laitons) qui titrent plus de 15 % massique de zinc peut causer l'élimination sélective du zinc (c.-à-d. dézincification). Quand cela se produit, le laiton jaune poli change de couleur, passant du jaune de l'alliage de cuivre et de zinc au rose du cuivre résiduel.

Les laitons à une seule phase α qui titrent moins de 15 % massique de zinc sont résistants à la dézincification, mais ceux qui titrent plus de 15 % massique de zinc y sont susceptibles — susceptibilité qui augmente parallèlement avec le titre de zinc. Dans ces laitons α, la perte de zinc affecte uniformément l'ensemble de la surface. La taille et la forme d'un objet dézincifié ne changent pas, mais le métal est moins dense. La surface de l'objet semble poreuse et présente la couleur rose saumon caractéristique du métal cuivre (quoique celle-ci soit parfois dissimulée par les produits de corrosion). On remarque parfois la dézincification (c.-à-d. des parties roses) sur les plaques de bas de porte en laiton jaune poli lorsque ces portes, pendant l'hiver, sont régulièrement éclaboussées par l'eau salée résultant de l'emploi de produits de déglaçage. Il est possible d'atténuer cette dézincification en ajoutant à l'alliage de faibles quantités d'étain (~1 % massique) ainsi que d'infimes quantités (~0,04 % massique) d'arsenic, de phosphore ou d'antimoine; c'est d'ailleurs cet effet inhibiteur qui a abouti à la mise au point des laitons amirauté.

Dans les alliages de cuivre et de zinc biphasés (qui contiennent donc les phases α et β), la phase β est plus active et donc celle qui se corrode de préférence. Le métal peut alors contenir des parties discrètes où il y a eu pénétration, ce qui laisse des parties de cuivre poreux. L'ajout de 1 % massique d'étain est un moyen efficace de prévenir la lixiviation sélective de la phase β; cet effet inhibiteur a abouti à la mise au point du laiton naval.

À cause du risque de dézincification, il est important de confirmer la présence de zinc dans les objets en alliages de cuivre avant d'entreprendre des traitements de restauration qui font intervenir des immersions prolongées. Ces traitements, qui ont pu être conçus pour les alliages de cuivre et d'étain, pourraient causer des problèmes dans le cas des alliages de cuivre et de zinc.

Sources : Breedis et Caron (1993); Brock (2001); Hughes (1993); Scott (2002); Sequeira (2000); Weisser (1975).

CORROSION GALVANIQUE

Le cuivre et ses alliages sont habituellement plus nobles par rapport aux autres métaux communs (p. ex. aluminium, fer, plomb, étain, zinc) qui ont des applications industrielles et architecturales. Lorsque des grandes plaques de cuivre sont en contact direct avec des petites attaches faites de métaux plus actifs (p. ex. fer, aluminium, acier galvanisé), la vitesse de corrosion des attaches augmente et le cuivre bénéficie alors d'une protection cathodique. Pour cette raison, on évite dans l'industrie des revêtements de se servir d'attaches en fer, en aluminium ou en acier galvanisé pour fixer les toits en cuivre.

Dans le cas des sculptures de bronze conservées à l'extérieur, la corrosion galvanique due à un contact direct entre l'alliage de cuivre et le fer peut causer de gênantes taches de fer et un grave problème de rouille. Autrefois, on se servait communément de ferrures d'attache pour fixer les sculptures sur leur socle et comme supports internes (c'est le cas, par exemple, de la statue de la Liberté à New York). Cependant, la rouille poussée des armatures de fer internes peut endommager l'alliage de cuivre voisin, surtout quand la rouille est confinée. La formation de la rouille exerce des forces destructrices énormes sur les matériaux voisins et peut causer la fissuration du bronze métallique adjacent. La rouille poussée des boulons en fer peut gravement affaiblir les attaches, comme on le constate dans le cas de la lourde (24 489 kg) et haute (11 m) statue de William Penn fichée sur la tour de l'hôtel-de-ville de Philadelphie. Quand il est impossible d'éviter un contact direct entre les métaux (p. ex. armatures de fer dans le cas des sculptures de bronze), il y a moyen de minimiser la corrosion galvanique en substituant au fer un métal proche de l'alliage de cuivre dans la série galvanique (p. ex. un acier inoxydable de type 316L, UNS S31603). Pour plus d'information sur la série galvanique, voir le chapitre 2, « La corrosion ».

Les ions cuivre dissous peuvent également causer la corrosion accélérée des métaux moins nobles. Par exemple, si une solution contenant des ions cuivre s'écoule sur un métal moins noble, les ions cuivre peuvent être réduits en métal cuivre alors que le métal moins noble se corrode et que ses ions passent dans la solution. Ce phénomène peut se produire quand de l'eau de pluie s'écoule d'abord

sur une sculpture de bronze puis sur les lettres de plomb encastrées dans la pierre du socle; le contact direct entre le métal cuivre plaqué et le plomb provoque la formation de cellules galvaniques ponctuelles et accélère la corrosion du plomb. L'utilisation de laine d'acier et de brosses en acier sur les alliages de cuivre peut aussi causer des problèmes. Outre le fait que l'acier, plus dur que l'alliage de cuivre, égratigne celui-ci, le brossage peut aussi enfoncer de petits morceaux de fer dans l'alliage de cuivre, morceaux qui ensuite rouilleront et causeront la formation de taches brunes laides sur le cuivre.

Sources : Baboian (1990); Lins (1985); Sequeira (2000); Zahner (1995a).

Taches d'entreposage ou d'eau

Les taches d'eau se forment faute de séchage complet des alliages de cuivre fraîchement nettoyés ou là où les dernières gouttes s'évaporent. Des taches peuvent aussi se former sur des pièces en alliages de cuivre empilées lorsque l'eau emprisonnée entre ces pièces condense (c'est ce que l'on appelle des taches d'entreposage). Les taches d'eau peuvent présenter des teintes de polarisation allant du jaune au mauve et leur apparence peut être marbrée. Ces taches peuvent même être noires. Pour plus d'information sur les taches, voir le chapitre 2, « La corrosion ».

Sources : Brock (2001); Mattsson et Holm (1982); Zahner (1995a).

Toxicité

Le cuivre est un élément essentiel à la survie de l'être humain et de la plupart des autres êtres vivants, mais il est toxique pour la majorité des champignons et des algues et pour certaines bactéries en quantités infimes. C'est pour cette raison que le métal cuivre sert souvent à revêtir la coque des navires pour prévenir la croissance d'algues, de bernacles et d'autres organismes aquatiques. Les composés du cuivre entrent aussi dans la composition des peintures antisalissures marines et le sulfate de cuivre est un algicide commun.

Même si on ne considère pas que le cuivre et ses composés posent de danger grave pour la santé humaine, il demeure qu'ils peuvent être nocifs en fortes doses. L'ingestion accidentelle d'importantes quantités de sels de cuivre peut causer un empoisonnement, comme on l'a constaté au XVIII^{e} siècle lorsque des gens étaient empoisonnés par de la nourriture contaminée par du vert-de-gris. L'inhalation des vapeurs de cuivre peut causer la fièvre des vapeurs de métal tout comme l'inhalation des vapeurs de zinc. Dans les installations de plomberie, la dissolution du plomb contenu dans les alliages de cuivre contenant du plomb ou dans la brasure de plomb et d'étain peut être source d'inquiétude. Des composés du cuivre toxiques ont aussi été utilisés pour préserver le bois (p. ex. arséniate de cuivre chromaté, naphthénate de cuivre).

Sources : George (1993); Scott (2002); Zahner (1995a, 1995b).

7 L'or (Au)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Au^{1+} (aureux) Au^{3+} (aurique)	196,97	19,3	1064	2856	$14,2 \times 10^{-6}$	P00001–P00999

Description générale

L'or est l'un de huit métaux précieux [les autres sont l'argent (Ag) et les six métaux de la mine du platine — le platine (Pt), le ruthénium (Ru), l'osmium (Os), le rhodium (Rh), l'iridium (Ir) et le palladium (Pd)]; à l'état pur, il est jaune et non magnétique. L'or est mou, facile à travailler, ne ternit pas et résiste à la corrosion dans la plupart des milieux. Pour le rendre plus dur et augmenter son utilité, il est commun de l'allier au cuivre ou à l'argent.

Pour plus d'information sur l'or, voir le site Web du World Gold Council (www.gold.org).

Source : Grimwade (1985).

Origine

L'or existe sous forme relativement pure à l'état naturel. (Les premiers chimistes ont tenté en vain de mettre la main sur la « pierre philosophale » qui aurait le pouvoir, selon la légende, de transformer les métaux non précieux en or.) Au fil des années, de grandes ruées vers l'or se sont produites en Californie (1849), en Australie (1851) et au Yukon (1898). Aujourd'hui, l'Afrique du Sud est la principale source d'or. L'or natif (or placérien) a été découvert pour la première fois au Canada, en 1823, dans les ruisseaux de la Beauce, au Québec. Plus tard, on en trouverait également en Nouvelle-Écosse, en Colombie-Britannique, en Ontario et au Yukon.

Source : Grimwade (1985).

Emploi

Les civilisations anciennes associaient le jaune vif de l'or à la couleur du soleil et comme la couleur de l'or ne s'altérait pas, elles s'en servaient pour fabriquer des parures. En raison de sa rareté, l'or est rapidement devenu un symbole de pouvoir et de richesse. Il a fini par être utilisé comme monnaie et pour dorer d'autres objets fabriqués avec des matériaux moins précieux. Aujourd'hui, l'or est utilisé pour les bijoux, les parures, les pièces de monnaie, la dorure (p. ex. les feuilles d'or appliquées sur les cadres, l'électrodéposition d'or sur l'argent sterling et les alliages de cuivre), en dentisterie (p. ex. couronnes, obturations), pour les dispositifs électroniques (p. ex. circuits imprimés), en architecture et en génie (p. ex. pellicules d'or appliquées sur des vitres ou sur la visière des casques de pompier) et en médecine.

Source : Selwyn (2000).

Alliages et placage

L'or est généralement allié à d'autres éléments (le plus souvent l'argent et le cuivre) pour en augmenter la dureté. Les anciens alliages d'or et d'argent étaient appelés électrum ou or blanc; ils étaient généralement vert pâle ou argentés et titraient plus de 30 % massique d'argent. Aujourd'hui, la désignation « or blanc » est réservée aux alliages qui consistent principalement en de l'or mêlé avec du cuivre ou de l'argent auxquels on ajoute suffisamment de nickel ou de palladium pour supprimer la coloration jaune; ces alliages modernes sont blancs et ont été mis au point comme alternative au platine. Quand les alliages d'or titrent 10 à 90 % massique de cuivre, on parle de tumbaga, qui est généralement associé aux objets en or des cultures anciennes de l'Amérique du Sud.

Sources : Cretu et van der Lingen (1999); Drost et Haußelt (1992); Scott (1983).

Couleur

À l'état naturel, l'or contient généralement de l'argent (5 à 45 % massique) et du cuivre (0,1 à 5 % massique) et est jaune. La couleur de ses alliages varie en

fonction de la concentration respective des éléments présents. Les bijoutiers emploient les expressions « or rouge » (alliages d'or et de cuivre), « or vert » (alliages d'or et d'argent), « or jaune » (alliages d'or, de cuivre et d'argent) et « or blanc » (alliages d'or, de cuivre et d'argent additionnés de nickel ou de palladium) pour désigner ces distinctions de couleurs et mettent souvent ces différentes teintes à contribution dans leurs créations (voir la figure 7.1).

Le diagramme ternaire fourni à la figure 7.2, illustre la gamme de couleurs de l'or allié à l'argent ou au cuivre. Chaque coin correspond à un métal pur et chaque axe

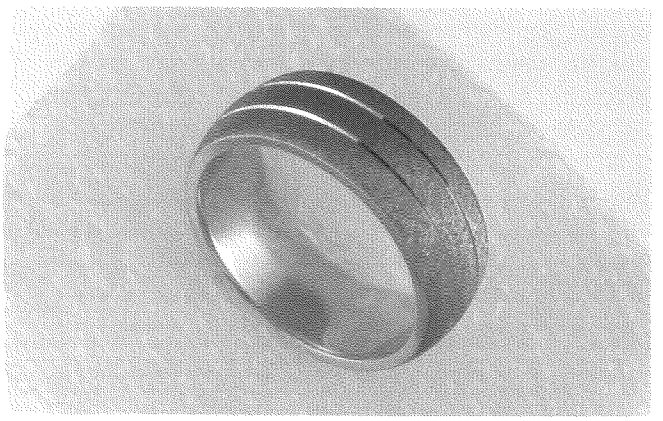

Figure 7.1. Un anneau en or formé de bandes d'or rouge, d'or blanc et d'or jaune à 18 carats. Photo fournie par Alyea's Jewellers à Ottawa (Canada). [Voir planche ne couleur p. 91.]

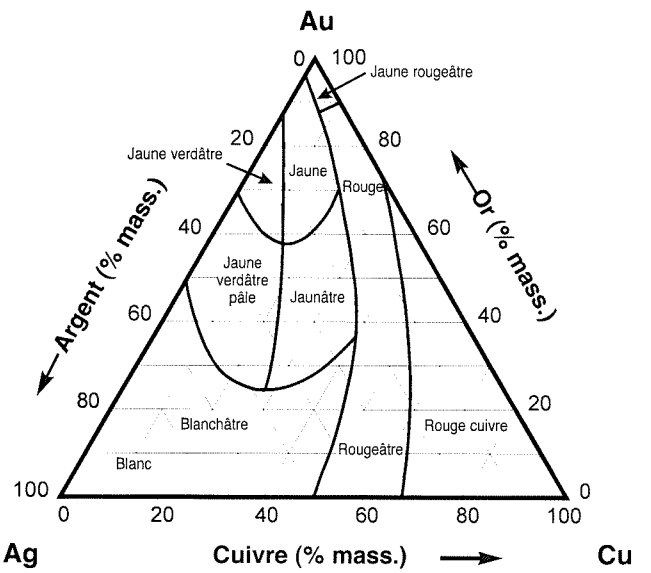

Figure 7.2. Les intervalles de composition correspondant aux diverses couleurs des alliages d'or, d'argent et de cuivre. Les concentrations d'or, d'argent et de cuivre, exprimées en pourcentage massique, sont indiquées sur les côtés du triangle. D'après Wise (1964).

délimitant le triangle définit les concentrations des mélanges de seulement deux éléments. Par exemple, la ligne du côté gauche du triangle (qui joint les coins marqués Au et Ag) représente les mélanges d'argent et d'or en diverses concentrations. Sur cet axe, les concentrations sont exprimées en pourcentage massique d'argent. À mesure que l'argent est ajouté à l'or, la couleur progresse du jaune à divers tons de vert jaunâtre et enfin au blanc de l'argent pur. À mesure que le cuivre est ajouté à l'or, la couleur de l'alliage progresse du jaune au rouge rosé du cuivre pur.

Chaque point qui se trouve dans le triangle correspond à une composition d'alliage différente. Ainsi, la figure 7.3, indique l'emplacement d'un alliage titrant 20 % massique d'argent, 30 % massique de cuivre et 50 % massique d'or. La composition de l'or en n'importe quel point du triangle peut être déterminée en suivant la ligne qui court parallèlement au coin marqué Au et en lisant la concentration en or sur un axe ou l'autre. Dans cette figure, la ligne qui joint les coins de l'or et du cuivre indique le poucentage massique de l'or. L'autre ligne (qui joint les coins de l'or et de l'argent) indique le pourcentage massique d'argent (autrement dit, la concentration en or égale 100 moins le pourcentage massique d'argent).

Sources : Cretu et van der Lingen (1999); Drost et Haußelt (1992); Wise (1964).

TITRE D'OR DES ALLIAGES

La proportion (pourcentage massique) d'or que contient un alliage d'or est exprimée en carats

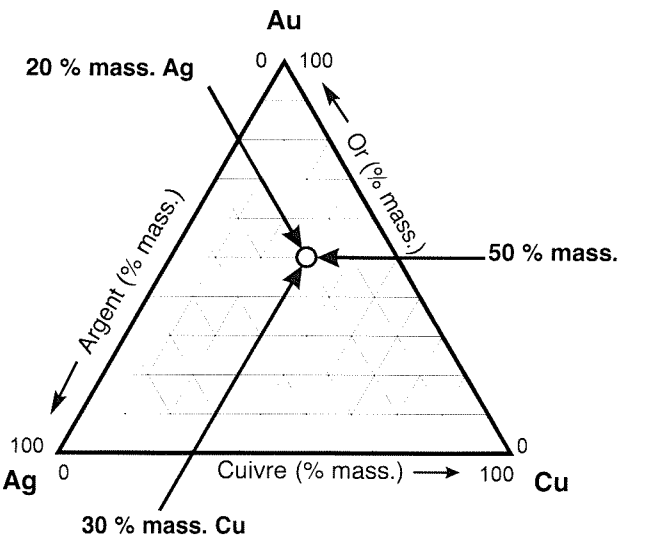

Figure 7.3. Le point indiqué dans ce triangle de concentration correspond à un alliage titrant 20 % massique d'argent, 30 % massique de cuivre et 50 % massique d'or. D'après Selwyn (2000).

ou par le titre. Ces deux systèmes indiquent uniquement la teneur d'or d'un alliage : ni l'un ni l'autre ne précise quels autres éléments sont présents.

Carat : le carat (ct ou C) exprime la fraction massique d'or dans un alliage d'or en fractions sur 24. Par exemple, l'or pur contient seulement de l'or; il contient donc 24 fractions d'or sur 24 (24/24 ou 1,00) et il est dit or à 24 ct. Pareillement, un alliage qui contient 18 fractions d'or sur 24 fractions (18/24 ou 0,75) est appelé or à 18 ct. Exprimé en pourcentage massique, l'or à 24 ct consiste en 100 % massique d'or et l'or à 18 ct, en 75 % massique d'or. La figure 7.4, rend compte des intervalles de concentration de l'or à 18 ct et à 12 ct. En général, plus le nombre de carats est élevé, plus le métal est mou.

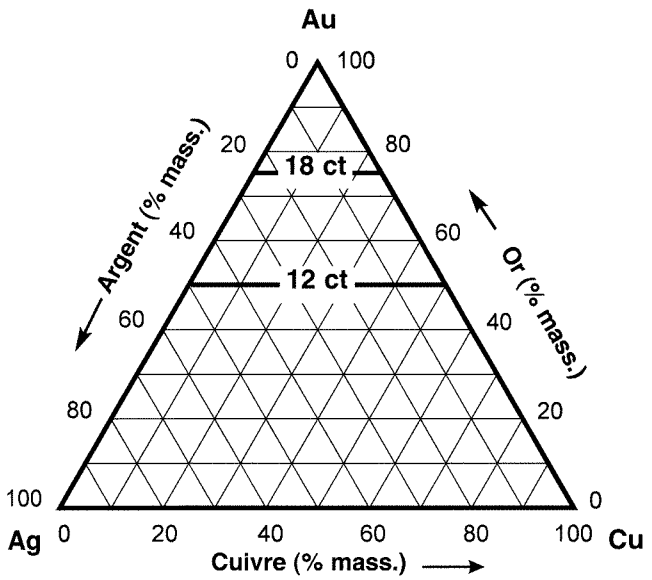

Figure 7.4. Les lignes continues qui coupent ce triangle de concentration marquent l'emplacement des alliages d'or à 18 carats et à 12 carats. D'après Selwyn (2000).

Comme ce système ne fait pas de distinction en fonction des éléments d'alliage présents, des alliages qui ont le même titre d'or peuvent être de différentes couleurs. Par exemple, la couleur de l'or à 18 ct peut varier du rouge (quand l'or est mêlé principalement avec du cuivre) au jaune (quand l'or est mêlé avec du cuivre et de l'argent) au vert tirant sur le jaune (quand l'or est mêlé principalement avec de l'argent).

Les États-Unis et le Canada se servent tous deux du système des carats pour décrire les alliages d'or. D'autres pays s'en servent également, quoique l'orthographe du mot peut varier, par exemple karat (symbole K ou Kt).

Bien des pays ont adopté des lois qui exigent que l'or pur et les alliages d'or soient discrètement identifiés par une ou plusieurs petites marques de poinçon. Cette pratique de poinçonnage des métaux précieux remonte à 1300 quand la Grande-Bretagne a adopté une loi exigeant que l'or (et l'argent) produit en Angleterre soit poinçonné (marque d'aloi) pour refléter si le titre en or (ou en argent) était égal ou supérieur à un étalon donné. Les étalons or en vigueur de 1300 à 1798 sont fournis dans le tableau 7.1 (le chapitre 11, « L'argent », contient des précisions sur les étalons argent).

TABLEAU 7.1. ÉTALONS OR

Date	Étalon or
1300–1477	81,3 % massique d'or (19,5 ct)
1477–1575	75,0 % massique d'or (18 ct)
1575–1798	91,7 % massique d'or (22 ct)*

* En Angleterre, l'or à 22 carats est appelé « *crown gold* » (or à couronne).

Tant que l'or (ou l'argent) satisfaisait la norme correspondante, il était marqué avec un « poinçon de titre », entre autres. Au début, le même poinçon de titre a servi pour l'argent et l'or [tête de léopard de 1300 à 1544 et le lion passant (où la tête du lion est tournée de côté) de 1544 à 1798]. Les poinçons distincts pour l'or et l'argent ont été introduits en 1798; à compter de cette date, l'or de qualité supérieure est frappé d'une couronne suivie d'un chiffre correspondant au carat et celui de qualité inférieure, seulement du nombre de carats.

Selon les exigences de l'époque, d'autres poinçons complétaient parfois le poinçon de titre. À compter de 1363, un « poinçon du maître » ou « poinçon de fabricant », précisant le nom ou les initiales de l'artisan, est exigé. Un « poinçon de communauté » a été ajouté lors de l'ouverture d'un nouveau centre (autre que Londres) d'essai de l'or et de l'argent. Enfin, un « poinçon de date », notant l'année de l'essai de l'alliage, a été ajouté en 1578 (la figure 11.1, p. 144 du chapitre 11 « L'argent », présente des exemples de quelques poinçons).

Au Canada, les normes de qualité et de poinçonnage des objets faits de métaux précieux sont régies par la *Loi sur le poinçonnage des métaux précieux* et le *Règlement sur le poinçonnage des métaux précieux*, dont l'administration relève d'Industrie Canada [pour plus d'information sur la Loi et le règlement connexe, voir

le site Web d'Industrie Canada (www.ic.gc.ca); le ministère publie aussi un guide sur la Loi et le Règlement (http://strategis.ic.gc.ca/epic/internet/incb-bc.nsf/fr/cp01001f.html). Le Canada n'exige pas l'apposition d'un poinçon de qualité sur les objets faits de métaux précieux; par contre, si un métal précieux est poinçonné (p. ex. 18 ct, C, K ou Kt), il doit forcément porter également une marque de commerce enregistrée (à moins qu'il ne s'agisse du poinçon officiel d'un gouvernement étranger, comme le « hallmark » de la Grande-Bretagne).

Titrage : le titre exprime aussi la teneur d'or dans les alliages. Dans ce cas, la fraction en poids d'or est exprimée en parties par millier (ppm). À l'instar des carats, le titre rend compte uniquement de la teneur d'or et ne donne aucune indication de la nature des autres éléments de l'alliage. L'or pur (24 carats) a un titre de 1000 et l'or à 18 carats, de 750.

Le tableau 7.2 indique le carat, le titre et le pourcentage massique de plusieurs alliages d'or.

TABLEAU 7.2. ALLIAGES D'OR

Carats, fractions sur 24 (ct)	Titre, parties par 1000 (ppm)	Pourcentage massique, parties par 100 (% mass.)
24	1000	100
22	917	91,7
18	750	75
14	583	58,3
12	500	50
10	417	41,7

ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT

Un diagramme de phases des alliages d'or et d'argent a été présenté plus tôt (voir la figure 1.2, p. 8). Ces deux métaux sont entièrement miscibles et forment une solution solide à une seule phase à toutes les concentrations. Les atomes d'or ou d'argent se distribuent de manière aléatoire dans le solide pour former des structures cristallines désordonnées.

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE

Un diagramme de phases des alliages d'or et de cuivre a aussi été fourni plus tôt (voir la figure 1.5, p. 9). L'or et le cuivre sont entièrement miscibles à hautes températures, mais certaines compositions forment des structures ordonnées à faibles températures (ces points sont indiqués sur le diagramme de phases). La formation de ces structures ordonnées peut être bloquée par un refroidissement rapide (trempe) quand le matériau est chauffé à plus de 410 °C, mais le refroidissement lent ou un chauffage léger après la trempe (procédé qui s'appelle vieillissement) en permet la formation. Dans les structures ordonnées (aussi appelées composés intermétalliques), les atomes de cuivre et d'or occupent leur position de manière ordonnée plutôt qu'aléatoire. Par exemple, la structure ordonnée AuCu(I) présente des couches alternantes d'atomes d'or et de cuivre (voir la figure 1.6, p. 9). Certains alliages d'or et de cuivre (p. ex. Au–Cu à 18 carats) sont difficiles à travailler après la formation de la structure ordonnée AuCu.

Source : Selwyn (2000).

DORURE

La dorure consiste en l'application d'une fine couche d'or à la surface d'un autre matériau, y compris d'autres métaux. La stabilité d'un objet métallique qui a été doré dépend de l'épaisseur, de l'adhérence et de la porosité de l'or, facteurs qui eux-mêmes dépendent de la technique d'application de la dorure. Plusieurs de ces techniques sont décrites plus loin.

Sources : Lins (2000); Oddy (2000); Scott (2000).

DORURE EN PLAQUE

Cette technique de dorure primitive consiste à fixer une feuille d'or de plus de 1 µm d'épaisseur à une surface métallique par un moyen mécanique, par exemple par sertissage ou rivetage, ou en introduisant la feuille d'or dans des rainures. La dorure appliquée de cette façon n'est pas très adhérente et le métal sous-jacent risque donc d'être endommagé facilement.

Sources : Lechtman (1971); Oddy *et al.* (1990).

DORURE À LA FEUILLE

Dans le cas de cette technique, la dorure est appliquée sous forme de minces feuilles d'or (ou d'un alliage d'or); ces feuilles ont typiquement moins de 1 µm d'épaisseur. Les feuilles d'or pur sont très fragiles, au point qu'elles rompent sous leur propre poids; les feuilles d'or modernes mesurent 80 x 80 mm. Les feuilles de faux or (dit oripeau) sont faites d'alliages de cuivre et sont plus épaisses que les feuilles d'or; elles se vendent en feuilles mesurant 140 x 140 mm ou 160 x 160 mm. Quand on examine des objets dorés, si les feuilles d'or se chevauchent, c'est signe qu'elles ont été appliquées par dorure à la feuille. L'écart de chevauchement est indicateur de la taille approximative des feuilles et permet donc de deviner, dans une certaine mesure, s'il s'agit réellement de feuilles d'or ou d'une imitation.

PHOTOGRAPHIES COULEUR

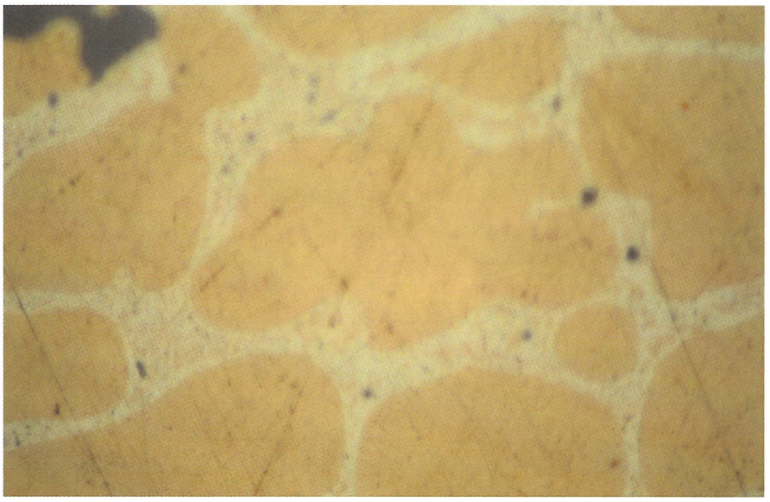

Figure 1.4. Vue en coupe d'un alliage d'argent et de cuivre (~25 % massique d'argent et ~75 % massique de cuivre) montrant deux phases; les parties blanches sont riches en argent et les jaunes, en cuivre. Photographie par Charlie Costain, ICC. Avec la permission du Laboratoire des Musées d'art et d'histoire de Genève. *[Voir p. 8 pour plus d'information.]*

Figure 3.1. Corrosion verte sur une épingle là où elle perce une abeille. Le spécimen provient du National History Museum de Londres. Le cuivre et le zinc que contient l'épingle (qui est en laiton étamé) ont réagi avec les acides gras libres que contient l'abeille et formé des produits de corrosion verts qui ont été identifiés comme étant des sels d'acides gras de cuivre et de zinc. *[Voir p. 40 pour plus d'information.]*

Figure 5.4. Macrophotographie des accrétions blanches et de l'effritement à la surface de l'aluminium affecté par l'exfoliation. La pièce d'aluminium a été prélevée sur la face intérieure d'un gant d'une combinaison spatiale du programme Gemini (D1973-0835) qui appartient au National Air and Space Museum, Smithsonian Institution. Photo : ICC. *[Voir p. 53 pour plus d'information.]*

Figure 6.4. Pièces originales et récemment remplacées du toit en cuivre de l'hôtel Château Laurier à Ottawa. Les pièces vertes sont d'origine (datant d'environ 1912) tandis que les plus foncées ont été remplacées récemment (1990 et 1991). La photo a été prise en 1993. *[Voir p. 69 pour plus d'information.]*

Figure 6.5. Un situla égyptien fait d'un alliage de cuivre (MRO 976.151.45) recouvert d'un produit de corrosion bleu turquoise qui s'est avéré être de la chalconatronite. Photo fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MRO. *[Voir p. 71 pour plus d'information.]*

Figure 6.6. Ces taches de corrosion (chlorures et hydroxydes de cuivre) vert vif sur une lame faite d'un alliage de cuivre archéologique sont signes de la maladie du bronze. *[Voir p. 72 pour plus d'information.]*

Figure 6.7. La partie gris pâle de cette fibule (MRO 959.91.22) est de la nantokite, principale cause de la maladie du bronze dans le cas des alliages de cuivre archéologiques. La grande partie grise est entourée de petites parties rougeâtres, de la cuprite, et de parties du vert vif typique des chlorures et hydroxydes de cuivre. Photographie par S. Stock, fournie par le Musée royal de l'Ontario ©MRO. *[Voir p. 73 pour plus d'information.]*

Figure 7.1. Un anneau en or formé de bandes d'or rouge, d'or blanc et d'or jaune à 18 carats. Photo fournie par Alyea's Jewellers à Ottawa (Canada). *[Voir p. 80 pour plus d'information.]*

Figure 8.1. Une chaîne de fer corrodée présentant la structure fibreuse caractéristique du fer corroyé. Photographie de H. Unglik, Parcs Canada. *[Voir p. 100 pour plus d'information.]*

Figure 8.2. Le support en fer de ce ferrotype, qui date d'environ 1900, rouille et endommage la photographie. *[Voir p. 101 pour plus d'information.]*

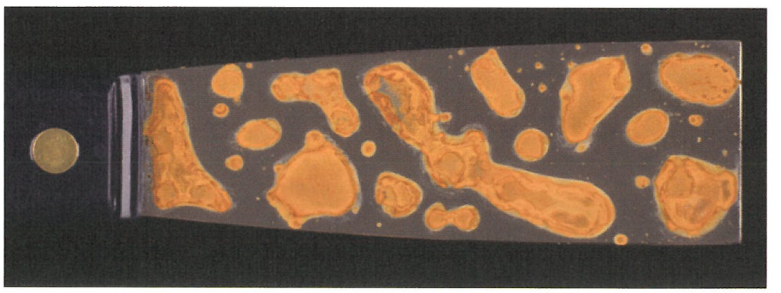

Figure 8.11. Ce couteau à mastic présente la corrosion orange vif (lépidocrocite) typique de la corrosion rapide du fer. *[Voir p. 113 pour plus d'information.]*

Figure 8.13. La corrosion brun rougeâtre vif qui se forme à l'interface entre le fer métallique et la couche de corrosion révèle que ce morceau de fer fait l'objet de corrosion active due à la contamination par des ions chlorure. *[Voir p. 117 pour plus d'information.]*

Figure 8.14. Vue grossie (d'environ x3) des particules allongées de l'akaganéite (β-FeO(OH)) qui se forment à la surface d'une pièce de fer archéologique. *[Voir p. 117 pour plus d'information.]*

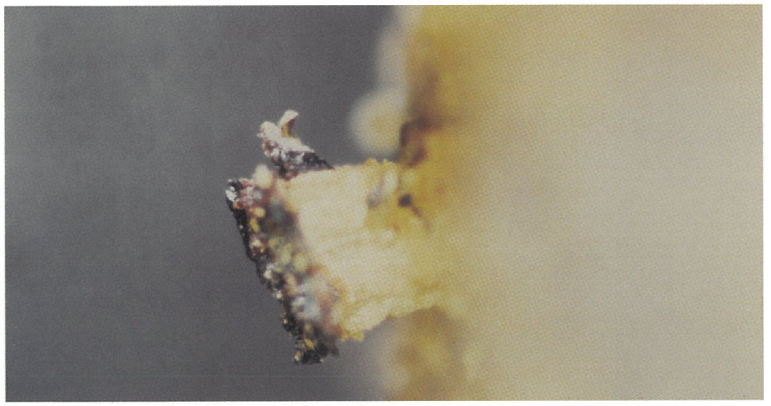

Figure 8.15. Détail d'une particule unique d'akaganéite se formant sur du fer archéologique et repoussant le matériau superficiel. Grossissement x16. *[Voir p. 117 pour plus d'information.]*

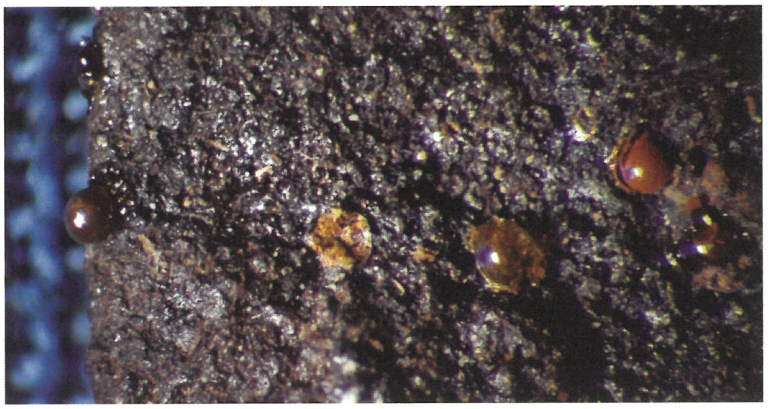

Figure 8.16. Gouttelettes de liquide à la surface du fer archéologique qui sont caractéristiques de l'exsudation du fer et de la corrosion active due à la contamination par des ions chlorure. Grossissement d'environ x6. *[Voir p. 118 pour plus d'information.]*

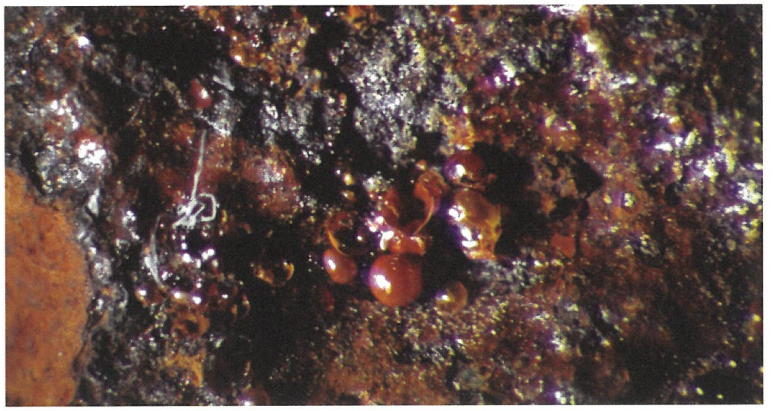

Figure 8.17. Boursouflures d'un brun rougeâtre sur du fer archéologique qui sont caractéristiques de l'exsudation du fer une fois l'eau évaporée. Grossissement d'environ x9. *[Voir p. 118 pour plus d'information.]*

Figure 8.18. Détail de boursouflures caractéristiques de l'exsudation du fer sur le fer archéologique. Grossissement d'environ x25. *[Voir p. 118 pour plus d'information.]*

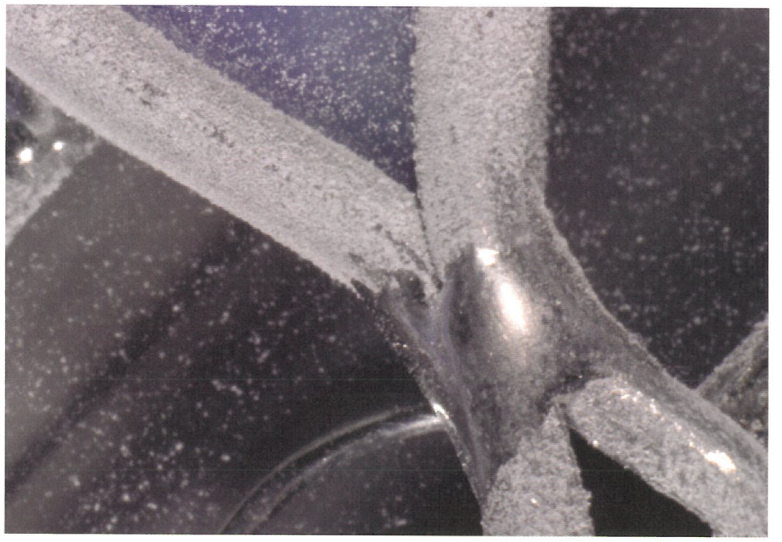

Figure 9.3. Gros plan d'un joint de brasage tendre sur l'ange présenté à la figure 9.2; on remarque que la brasure ne présente pas de signe de corrosion. Il s'agit probablement d'un alliage de plomb et d'étain dont la teneur en étain est suffisante pour le rendre plus résistant à la corrosion active que les baguettes de plomb voisines. *[Voir p. 133 pour plus d'information.]*

Figure 9.4. Particules de formiate de plomb se formant sur un soldat de plomb (Musée royal de l'Ontario 991.246.187.13). Photographie par Brian Boyle, Musée royal de l'Ontario ©MRO. *[Voir p. 134 pour plus d'information.]*

Figure 9.5. Photographie détaillée des particules de formiate de plomb sur le soldat de plomb (Musée royal de l'Ontario 991.246.187.13). Photographie par Susan Stock, Musée royal de l'Ontario ©MRO. *[Voir p. 134 pour plus d'information.]*

Figure 10.2. Ces pièces de monnaie canadienne révèlent la couleur du nickel pur, celle d'un alliage de nickel et de cuivre et celle du cuivre pur (la pièce de cinq cents à gauche est plaquée avec du nickel pur; celle du milieu est faite d'un alliage contenant 75 % massique de cuivre et 25 % massique de nickel tandis que la pièce de un cent à droite est plaquée avec du cuivre pur). [Voir p. 139 pour plus d'information.]

Figure 10.3. Le fer plaqué de nickel était souvent utilisé pour les garnitures d'automobile au début du XX^{e} siècle, comme on le voit sur la garniture de la fenêtre de cette automobile Sport Touring Franklin, série 11-A, qui date de 1926 et qui appartient à A. Audette d'Ottawa. Cette image montre le soulèvement ponctuel du placage de nickel, qui révèle la couche sous-jacente de cuivre (qui servait de couche intermédiaire entre le nickel et le fer pour améliorer l'adhésion). [Voir p. 140 pour plus d'information.]

Figure 11.5. Un bol plaqué argent récemment nettoyé (propriété de L. Carlyle, ICC). [Voir p. 150 pour plus d'information.]

Figure 11.6. La couche de ternissure sur ce bol plaqué argent (propriété de L. Carlyle, ICC) est teintée jaune. [Voir p. 150 pour plus d'information.]

Figure 12.6. Corrosion du fer sur une lampe en alliage d'étain peinte provenant d'une maison historique située sur le bord de la mer. Photographie par Lisa Ellis, fournie par le Collections Department de la Society for the Preservation of New England Antiquities (SPNEA). *[Voir p. 163 pour plus d'information.]*

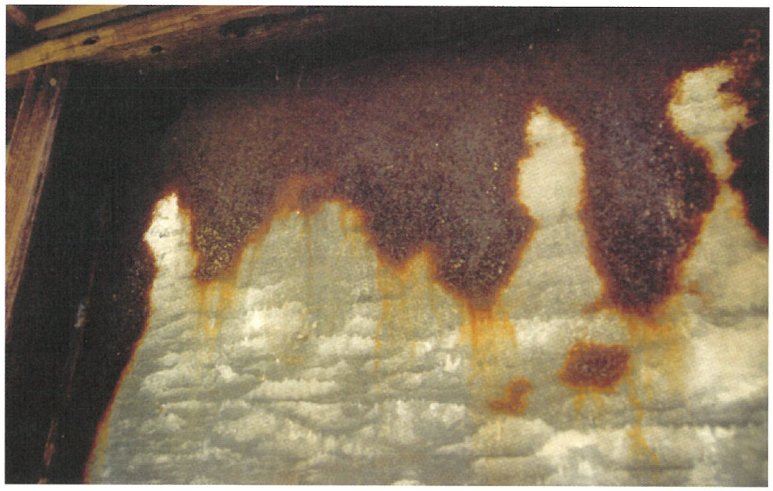

Figure 13.7. Cette pièce de fer galvanisé a été exposée à l'extérieur. Le zinc de la partie supérieure a été éliminé par la corrosion et le fer ainsi exposé a souffert de graves dommages, y compris des pertes. Le zinc de la partie inférieure s'est corrodé et s'est couvert de produits de corrosion blancs du zinc. Photographie par S. Maltby. *[Voir p. 172 pour plus d'information.]*

8 LE FER (Fe)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Fe^{2+} (ferreux) Fe^{3+} (ferrique)	55,85	7,87	1538	2861	$11,8 \times 10^{-6}$	nombreux, p. ex. séries F, G, J, S, T

DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le fer pur est un métal blanc argenté, relativement mou et dont le point de fusion et d'ébullition est élevé. Magnétique à température ambiante, il perd cette propriété au-delà de 900 °C. Le fer métallique rouille très facilement, c'est pourquoi on le trouve rarement à l'état naturel ou dans les applications commerciales; dans ce second cas, on l'allie à d'autres éléments (habituellement du carbone) pour obtenir des aciers, des fontes, des aciers inoxydables et autres alliages spécialisés.

Pour plus d'information sur le fer et l'industrie de l'acier, voir les sites Web de l'American Iron et Steel Institute (www.steel.org), de l'International Iron et Steel Institute (www.worldsteel.org), du Nickel Development Institute (www.nidi.org) et de la Specialty Steel Industry of North America (www.ssina.com).

Sources : Lepinski et Myers (1995); Paxton (1997); Street et Alexander (1995).

ORIGINE

Le fer peut provenir du sol ou de météorites qui se sont écrasées sur la Terre, mais il demeure que tout le fer naturel est en fait un alliage de fer et de nickel. Le fer métallique naturel est rare parce que le fer s'oxyde facilement pour prendre la forme de la rouille brun rougeâtre que l'on connaît si bien; comme exemple, citons l'important dépôt de fer natif comportant du nickel (0,05–4 % massique de nickel), dit « fer natif d'origine tellurique », qui se trouve dans l'ouest du Groenland.

Source : Wayman (1987a, 1987b).

MÉTÉORITES

Le fer météoritique provient des météorites tombées sur la Terre. On pense que les météorites proviennent de comètes ou de petites planètes (planétoïdes) qui se percutent dans l'espace. On distingue trois grandes catégories de météorites (métalliques, pierreuses ou métallo-pierreuses), selon les proportions relatives de silicates et de fer métallique présentes. La majorité des météorites contiennent du fer métallique.

Environ 4 % des météorites se retrouvent dans la catégorie des météorites métalliques, ou sidérites. (Il faut noter que le terme « sidérite » désigne aussi le carbonate de fer minéral $FeCO_3$.) On pense que les météorites métalliques sont des fragments d'astéroïdes ayant un noyau métallique en fusion qui, après avoir lentement refroidi, percutent d'autres corps dans l'espace et se divisent. Elles sont formées d'alliages de fer et de nickel (dont le titre de nickel varie d'environ 5 à 60 % massique) et contiennent aussi généralement du phosphore et moins de 0,1 % massique de carbone. Leur couche externe (environ 1 mm d'épaisseur) est habituellement recouverte d'une croûte d'un noir mat ou lustré formée principalement de magnétite et qui est le fait du réchauffement superficiel de la météorite durant sa chute rapide dans l'atmosphère terrestre.

Les météorites métalliques se répartissent en trois catégories : les octaédrites, les hexaédrites et les ataxites. La plupart des météorites métalliques sont des octaédrites qui contiennent entre 7 et 12 % massique de nickel. Quand une tranche d'une octaédrite est polie et marquée à l'acide, elle présente des bandes qui se croisent suivant deux, trois ou plusieurs directions appelées structures de Widmanstätten. Ces tranches sont souvent la pièce de résistance des expositions de météorites dans les musées. Les deux principales phases présentes dans la microstructure des octaédrites sont la kamacite (ou ferrite α) et la taénite (ou austénite). La kamacite est un alliage de fer et de moins de 7,5 % massique de nickel tandis que la taénite est un alliage de fer et de plus de 25 % massique de nickel. La structure de Widmanstätten est le produit de la précipitation de la taénite en kamacite.

Cette microstructure particulière est en quasi-équilibre et n'est possible qu'en raison de la vitesse de refroidissement extraordinairement lente de l'alliage de fer dans l'espace (de l'ordre de millions d'années).

Sources : Bevan (1992); Buchwald (1977); Budka *et al.* (1996); Vander Voort (1992); Wayman (1987a, 1987b).

FUSION DU FER

La fusion du fer consiste en la conversion (réduction) du minerai de fer en fer métallique solide. Pour ce faire, on chauffe le minerai de fer avec un combustible carboné (qui contient du carbone). La combustion du carbone libère du monoxyde de carbone qui réduit en métal les oxydes de fer et autres oxydes métalliques présents dans le minerai.

Les réactions chimiques qui expliquent la réduction du minerai de fer sont complexes. Dans un premier temps, le combustible carboné brûle et dégage du monoxyde de carbone :

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Dans un second temps, le monoxyde de carbone réagit avec les oxydes de fer, les réduisant en fer métallique, selon les réactions suivantes :

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2FeO(s) + CO_2(g)$$
$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Sources : Barraclough (1991a); Lepinski et Myers (1995); Tylecote (1991).

Minerais : anciennement, pour la fusion du fer, on se servait de minerai de fer contenant principalement de la goethite (ou minerai de fer des tourbières) que l'on retirait du fond des marais et des tourbières où il avait précipité en présence d'eau riche en ions fer dissous. De nos jours, on procède à l'extraction de nombreux minerais de fer différents : l'hématite (le plus abondant), la magnétite, la goethite, la sidérite, la pyrite et la taconite (un minerai de fer pauvre qui contient environ 25 % massique de fer sous forme de magnétite, mais qui ne cesse de gagner en importance à titre de minerai rentable).

Au Canada, le minerai de fer des tourbières d'origine locale a d'abord servi de source de fer au XIII^{e} siècle, à l'établissement viking de L'Anse-aux-Meadows, à Terre-Neuve. Les Forges du Saint-Maurice, première forge du Canada, ont ouvert leurs portes vers 1670 à Trois-Rivières (Québec). De nos jours, les principaux gisements de minerai de fer se trouvent le long de la frontière entre le Québec et le Labrador et dans une région au nord du lac Supérieur.

Sources : Lepinski et Myers (1995); Samson (1998).

Combustibles : le carbone est le principal composant du charbon de bois, du charbon et du coke — ceux-ci peuvent donc servir de combustibles pour alimenter la fusion des minerais de fer.

Comme combustible, le charbon de bois convient bien à la fusion du minerai de fer. On l'obtient en faisant brûler des copeaux de bois dans un milieu dépourvu d'air pour en supprimer l'eau et autres volatils, procédé qui donne du carbone relativement pur à faible teneur en soufre. Le charbon de bois était une source principale de combustible jusqu'au début du XVII^{e} siècle, lorsque qu'une pénurie croissante de bois en Angleterre a contraint l'industrie à remplacer le charbon de bois par le charbon.

Le charbon minéral est une substance naturelle qui est habituellement contaminée par du soufre et du phosphore. Il ne convient pas aux opérations de fusion du fer parce que les impuretés de soufre et de phosphore donnent un fer cassant qui ne se prête pas au corroyage. Le fer contaminé par du soufre est cassant à chaud tandis que contaminé par du phosphore, il est cassant à froid.

On obtient le coke en chauffant du charbon à plus de 1000 °C dans des fours à coke exempts d'air pour supprimer les volatils, particulièrement le soufre. Vu que ce procédé élimine les volatils, le coke convient comme combustible pour la fusion du minerai de fer. Il a été utilisé à cette fin pour la première fois par A. Darby en Angleterre, en 1709. Le fer dont la fusion a été alimentée par du coke contient du silicium.

Sources : Hodges (1964); Raymond (1984); Schubert (1958); Tylecote (1991).

Laitier : on emploie souvent le terme « gangue » pour désigner les minéraux impurs présents dans les minerais métalliques; typiquement, la gangue contient de l'alumine (oxyde d'aluminium) et de la silice (dioxyde de silicium). Pendant la fusion, ces minéraux de gangue se combinent typiquement avec les oxydes de fer et forment une substance en fusion que l'on appelle laitier et qui, une fois refroidie, est vitreuse. Par exemple, dans le cas des premiers fers corroyés, la gangue siliceuse se combinait avec les oxydes de fer pour former des laitiers de type fayalite [la fayalite est un silicate de fer(II)]. Comme il fallait d'importantes quantités d'oxyde de fer pour réagir

avec la silice et former des laitiers liquides, une part importante du fer était perdue dans les laitiers plutôt qu'extraite sous forme de fer métallique. Toutefois, on a fini par constater qu'il était possible d'abaisser le point de fusion en ajoutant un flux au mélange de minerai de fer et de combustible. Dès lors, la chaux (carbonate de calcium) fut souvent utilisée comme flux. Quand on l'ajoute au mélange de minerai de fer et de combustible, elle forme de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone pendant la fusion. L'oxyde de calcium réagit avec la silice et forme des silicates contenant du calcium. Comme les laitiers se forment alors à une température plus basse que celles de type fayalite obtenues auparavant, ils extraient la gangue siliceuse avant que celle-ci ne se combine aux oxydes de fer. Dès lors, la quantité d'oxydes de fer libres de se combiner pour former du fer métallique est nettement supérieure.

Sources : Maddin *et al.* (1977); Tylecote (1991).

TECHNIQUES DE FABRICATION

Le point de fusion élevé du fer pur et l'ajout de seulement quelques pourcentages massiques de carbone pour abaisser le point de fusion du fer de plusieurs centaines de degrés sont les principaux facteurs qui ont façonné l'histoire du travail du fer. Les premières techniques de fabrication du fer ne parvenaient pas à le fondre ou à le purifier suffisamment et les impuretés demeurant dans le métal en affectaient les propriétés ainsi que la façon dont le fer chauffé (mais encore solide) pouvait être travaillé. Les avantages de l'ajout de carbone au procédé ont mené à la découverte de l'acier et de la fonte. L'annexe 4, à la fin de ce chapitre, donne un aperçu de l'évolution des techniques de fabrication du fer; ce survol est fourni parce qu'il est important de bien comprendre les différentes formes du fer.

EMPLOI

C'est à environ 2000 avant J.-C. que remontent les premières mentions de l'utilisation du fer par l'être humain, en Iran, en Égypte et en Turquie, le fer en question provenant de météorites. Il existe également des preuves de l'exploitation des météorites métalliques par les Inuits (qui se seraient servi de matériau trouvé à proximité de Cape York, dans le nord-ouest du Groenland) bien avant l'arrivée et l'établissement des Européens au Canada. C'est vers 1300-1200 avant J.-C., dans la région méditerranéenne, que le fer a été extrait pour la première fois de minerais de fer. Depuis, le fer a été exploité de maintes façons, p. ex. fer corroyé, aciers et fontes.

Sources : Lepinski et Myers (1995); Paxton (1997); Street et Alexander (1995).

NOMENCLATURE

Le fer est désigné de bien des façons : en général, le terme « fer » est réservé à l'élément relativement pur; le « fer corroyé » est un type particulier de fer relativement pur qui contient des inclusions vitreuses de laitier et qui a une structure fibreuse caractéristique; « l'acier » est un fer allié avec du carbone (en général moins de 2 % massique); la « fonte » désigne un fer dont le titre de carbone est plus élevé (habituellement environ 2 à 4 % massique). Voir le tableau 8.1.

TABLEAU 8.1. TYPES DE FER

Type	Titre de carbone (% mass.)
fer corroyé	<0,1
acier	0,2–2
fonte	2–4

Le fer corroyé est un fer résistant et malléable que l'on utilise pour fabriquer des clous, des petites tiges, des outils agricoles, des fers à cheval, du fil, des serrures, des verrous, des crochets, des charnières, des chaînes et des ancres de bateau ainsi que des pièces décoratives comme des balcons, des balustrades, des clôtures et des portails. Comme le fer corroyé conserve sa résistance même quand il est sous tension, il sert aussi à fabriquer des éléments de charpente, comme des poutres. Le fer corroyé est un fer presque pur qui ne contient qu'une faible quantité de carbone dissous (habituellement moins de 0,035 % massique). Il contient aussi jusqu'à environ 2,5 % massique d'inclusions vitreuses de laitier, principalement la fayalite, un silicate de fer, d'où sa structure fibreuse. L'image d'une chaîne en fer corroyé est présentée à la figure 8.1, p. 100, et des coupes de fer corroyé ont été présentées plus tôt, aux figures 1.10 et 1.11 (p. 16). Le fer corroyé n'est pas durci par les traitements thermiques (p. ex. refroidissement rapide, ou trempe).

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone dont le titre de carbone (jusqu'à 2 % massique) se situe entre le fer corroyé et la fonte. L'ajout de ces petites quantités de carbone rend le fer plus dur et plus résistant. Les aciers peuvent contenir d'autres éléments, dont du manganèse, du nickel et du chrome. La mise au point des aciers modernes a réellement débuté dans les années 1780, lorsque l'on a saisi que

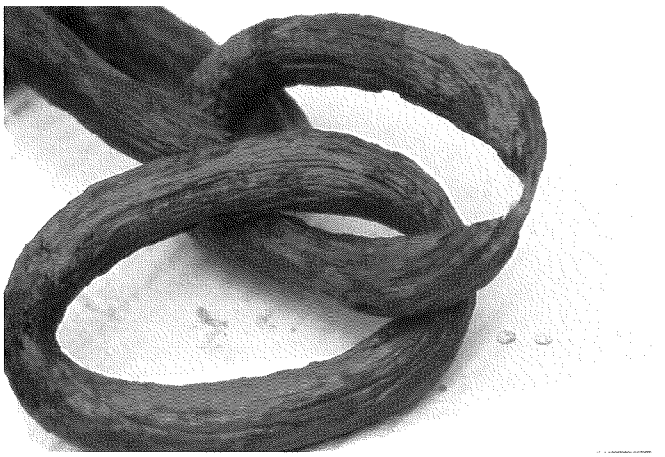

Figure 8.1. Une chaîne de fer corrodée présentant la structure fibreuse caractéristique du fer corroyé. Photographie de H. Unglik, Parcs Canada. [Voir planche couleur p. 91.]

les caractéristiques particulières de l'acier, par rapport au fer, étaient attribuables à la présence de carbone. On durcit les aciers par refroidissement rapide (trempe), caractéristique importante à la fabrication d'outils; pour les ramollir et en améliorer la ductilité, on peut les chauffer de nouveau (revenu) à entre 200 et 700 °C. En modifiant la teneur en carbone et les températures utilisées aux étapes du durcissement et du revenu, on obtient des aciers dont la résistance et la ductilité varient grandement. Les aciers modernes servent à la fabrication de coques de navires, de rails de chemins de fer, de câbles porteurs pour ponts suspendus, d'armatures à béton, d'outils et d'armes à feu. Les aciers inoxydables sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent également au moins 10,5 % massique de chrome et une certaine quantité de nickel (ils sont dits « inoxydables » parce qu'ils résistent davantage à la rouille que les aciers ordinaires). Ils servent à fabriquer des ustensiles de cuisine, des couverts et de la quincaillerie architecturale décorative; ils ont aussi diverses applications industrielles.

Les fontes sont des alliages de fer et de carbone durs et cassants qui titrent entre 2 et 4 % massique de carbone. Les premières fontes (appelées fonte brute) étaient fabriquées dans des fourneaux et contenaient habituellement diverses quantités de soufre, de silicium, de manganèse et de phosphore; elles servaient à fabriquer des marmites et des casseroles, des grilles de foyer, des poêles de chauffage, des canons et des boulets de canon. La fonte a aussi été utilisée pour des façades de bâtiments (emploi populaire aux États-Unis au milieu des années 1850), des fontaines, des lampes et des escaliers intérieurs. Elle a même servi à la fabrication de colonnes de soutien dans des bâtiments et ponts (car si elle est faible sous tension, elle résiste cependant bien à la compression) jusque vers 1890, époque à laquelle elle a été supplantée par les aciers fabriqués en série, plus économiques. Le premier pont en fonte (dit « Iron Bridge » ou pont de fer) a été érigé en 1781 au Shropshire, en Angleterre. Les premières fontes servaient aussi à fabriquer d'autres formes de fer, dont le fer corroyé et les aciers. Le dôme du Capitole des États-Unis, qui a été achevé en 1865, est entièrement en fonte.

Sources : Barraclough (1991b); Gayle et Look (1992); Goodway (1993); Gordon (1976); Habashi (1999); Lepinski et Myers (1995); Paxton (1997); Raymond (1984); Street et Alexander (1995); Tylecote (1991).

LAMES EN ACIER DAMASSÉ

La fabrication de lames en acier damassé est un métier qui se pratique dans le sud de l'Inde et les régions voisines depuis le VII[e] siècle. Ces lames ont investi les marchés européens depuis la ville de Damas et, pour cette raison, on a fini par adopter l'appellation acier damassé. Les lames et épées en acier damassé sont façonnées dans un acier dur et souple qui se distingue par un motif en bandes ondulées. Les lames étaient formées à la forge tandis que le motif était créé en attaquant l'acier pour mettre à jour la structure contrastante de particules de cémentite blanc argenté et de la matrice de perlite noire. L'acier utilisé à l'étape du forgeage était un acier fondu au creuset primitif, aujourd'hui appelé acier Wootz, que l'on obtenait en mêlant du minerai de fer et un combustible au carbone dans des creusets scellés qui étaient ensuite chauffés à haute température. L'acier ainsi obtenu est aussi appelé acier de Damas.

Sources : Verhoeven et Pendray (1992).

PIGMENTS

Les oxydes, et hydroxydes et oxydes de fer naturels sont utilisés comme pigments jaune, orange et rouge (on les appelle les terres). La couleur de chaque pigment est fonction de la taille et de la forme des particules d'oxyde de fer, et d'hydroxyde et oxyde de fer présentes ainsi que de la présence d'autres substances. Les terres jaunes (p. ex. ocre jaune, sienne naturelle) contiennent habituellement de la goethite et les terres rouges (p. ex. ocre rouge, sienne brûlée), de l'hématite. Sous l'effet de la chaleur, les terres jaunes se transforment en terres rouges (c.-à-d. que la goethite est convertie en hématite par évaporation de l'eau), d'où les qualificatifs « naturelle » et « brûlée ».

Les terres d'ombre (naturelle et brûlée) sont des terres brunes qui contiennent des composés de manganèse

en plus des oxydes de fer. Des pigments de fer synthétiques, appelés couleurs de Mars (rouge de Mars, jaune de Mars) sont des produits synthétiques qui ressemblent à des oxydes, et hydroxydes et oxydes de fer naturels. Sur les poteries anciennes, on trouve des personnages rouges réalisés avec des pigments à base d'oxydes de fer (hématite rouge) sur fond noir (magnétite); ce type de poterie est le fait d'une cuisson alternant des conditions d'oxydation et de réduction.

Sources : Helwig (1997, à paraître); Lambert (1997).

MATIÈRES MAGNÉTIQUES

Les particules magnétiques entrent dans la composition des toners qu'utilisent les photocopieurs et les imprimantes au laser ainsi que dans les bandes et disques magnétiques. Dans bien des cas, ces particules magnétiques sont dérivées de matériaux contenant du fer, soit des particules de fer métallique, soit des particules d'oxydes de fer magnétiques. Dans un cas comme dans l'autre, les particules peuvent contenir des ferrites. [Il faut noter que le terme « ferrite » a deux sens : il peut désigner soit la phase du fer métallique pur qui se produit à température ambiante (phase α), soit un groupe de composés ferromagnétiques ayant MFe_2O_4 pour formule générale, où M est habituellement un métal.]

On s'est servi de particules de fer, de divers oxydes de fer magnétiques (p. ex. maghémite, maghémite dopée au cobalt, ferrites de type oxyde) et de dioxyde de chrome pour fabriquer des bandes magnétiques. Quoique les oxydes de fer soient stables, les particules de fer et le dioxyde de chrome risquent de se dégrader (les particules de fer peuvent rouiller et les particules de chrome peuvent se convertir en oxydes non magnétiques avec le temps).

Sources : Cornell et Schwertmann (1996); Grattan (2000); Wernick (1995).

LE FER ET LA PHOTOGRAPHIE

Dans les débuts de la photographie, on s'est servi de plaques de fer comme supports de photographies (ces photographies sont appelées ferrotypes) tandis que les sels de fer photosensibles ont été utilisés pour tirer des images photographiques sur papier, épreuves que l'on appelle platinotypes et cyanotypes.

Ferrotypes : en 1856, H.L. Smith déposait aux États-Unis le brevet d'un procédé photographique qui deviendrait le ferrotype (il fut appelé mélanotype avant d'être désigné ferrotype). Le ferrotype consiste en une mince plaque de fer enduite d'un vernis noir ou brun avant d'être recouverte d'une émulsion de collodion (c.-à-d. du nitrate de cellulose) contenant des sels d'argent photosensibles. Après l'exposition et le traitement, le ferrotype était souvent laqué pour protéger l'émulsion des dommages mécaniques. Toutefois, le support en fer pouvait facilement plier, causant la rupture de la pellicule de vernis, et ensuite rouiller. Si la plaque rouillait, les produits de corrosion du fer soulevaient l'émulsion et la détachaient de la plaque, tel qu'illustré à la figure 8.2. Malgré ce problème, les ferrotypes ont connu une flambée de popularité, particulièrement aux États-Unis, en raison de leur dimension réduite, de leur résistance, de leur faible coût et du fait qu'ils étaient faciles à transporter. Ils sont demeurés en usage jusque dans les années 1930. Ce procédé permettait de tirer de nombreuses images sur une même feuille de fer; il suffisait ensuite de se servir d'une cisaille de ferblantier pour séparer les images d'où, éventuellement, l'origine du nom.

Source : Hendriks *et al.* (1991).

Figure 8.2. Le support en fer de ce ferrotype, qui date d'environ 1900, rouille et endommage la photographie. *[Voir planche couleur p. 92.]*

Platinotype : en 1873, W. Willis brevetait un procédé d'impression photographique selon lequel l'image noire du cliché final est tirée sur platine métallique. Ce procédé est resté en vogue jusqu'en 1916, lorsqu'une brusque augmentation du coût du platine l'a rendu prohibitif. Le papier est d'abord sensibilisé avec un mélange d'oxalate de fer(III) et d'un sel de platine, soit de l'hexachloroplatinate de potassium, soit du tétrachloroplatinite de potassium. Lorsque ce papier est exposé à la lumière, les ions Fe^{3+} sont réduits en ions Fe^{2+}. Le papier exposé est ensuite développé par immersion dans un bain d'oxalate

de potassium, provoquant la réaction des ions Fe^{2+} avec les ions platine (à l'état d'oxydation +2 ou +4). Les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} et les ions platine, réduits en platine métallique. Les fines particules de platine incrustées dans le papier forment l'image. Les sels de fer résiduels sont lavés dans un bain d'acide (si le lavage des sels de fer est incomplet, le papier se dégrade à cause de la catalyse du fer).

Sources : Gent et Rees (1994); Gottlieb (1995); Hendriks *et al.* (1991); Severson (1995).

Cyanotypes : J. Herschel a mis au point ce procédé d'impression photographique en 1842. L'image bleue du cliché final est attribuable à un sel de fer complexe appelé bleu de Prusse. Le papier est d'abord sensibilisé avec un mélange de sels de fer(III), soit du citrate d'amonium et de fer et du ferricyanure de potassium. Exposés à la lumière, les ions Fe^{3+} du complexe cyanuré sont réduits en ions Fe^{2+}, puis le complexe est combiné avec les ions Fe^{3+} du citrate de fer ammoniacal et forme le bleu de Prusse, un sel mixte Fe(II)–Fe(III) insoluble de couleur bleue (la formule chimique du bleu de Prusse est $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ et son nom chimique est ferricyanure de fer). Le papier exposé est ensuite lavé à l'eau pour éliminer les sels de fer solubles; les fines particules de bleu de Prusse insolubles incrustées dans le papier forment l'image. À l'instar des platinotypes, le papier est susceptible de dégradation par catalyse du fer si les sels de fer ne sont pas entièrement éliminés.

Sources : Hendriks *et al.* (1991); Ware (1998).

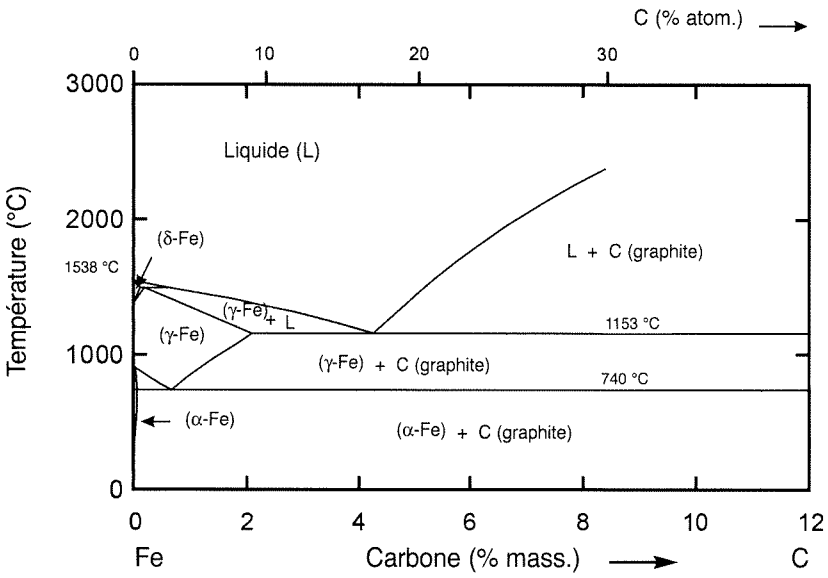

Figure 8.3. Diagramme de la phase d'équilibre partiel du fer et du carbone. Le carbone est présent sous forme de graphite, sa phase la plus stable. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

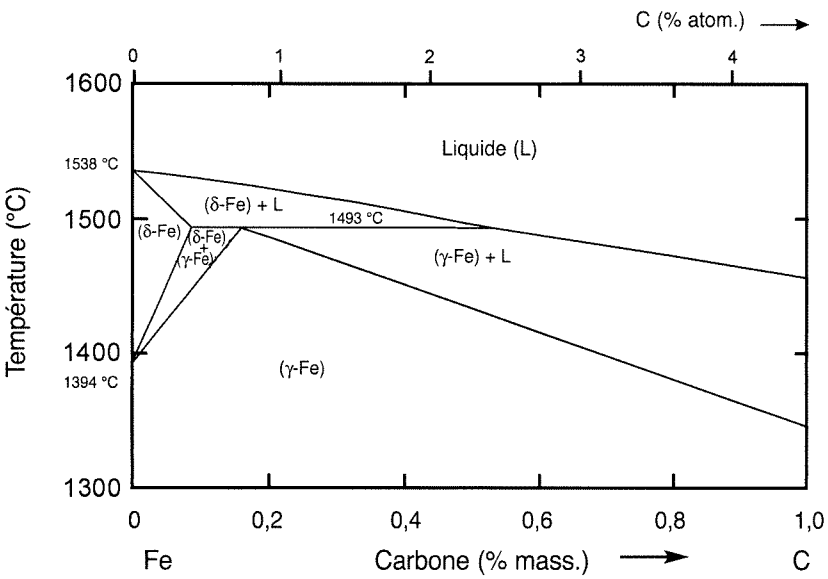

Figure 8.4. Diagramme de la phase d'équilibre partiel du fer et du carbone révélant la zone étendue autour de la température plus élevée de la phase δ du fer. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

ALLIAGES ET PLACAGE

DIAGRAMME DE PHASES DU FER ET DU CARBONE

Le fer pur fond à 1538 °C; par contre, il suffit d'y ajouter une petite quantité de carbone pour abaisser considérablement son point de fusion. Un diagramme de phases partiel des alliages de fer et de carbone (conditions d'équilibre du carbone en sa phase la plus stable, celle du graphite) est fourni à la figure 8.3 tandis que les zones élargies du fer relativement pur, à haute et basse température, sont présentées aux figures 8.4 et 8.5, respectivement.

Dans la plupart des aciers, le carbone est présent en phase de carbure de fer (cémentite) métastable et non en phase de graphite. Le carbure de fer présent dans l'acier est assez stable à une température faible normale, mais il peut être transformé en graphite et en fer si l'acier est chauffé pendant plusieurs jours à environ 900 °C. Le diagramme de phases partiel à la figure 8.6 correspond aux alliages de fer et de carbone lorsque le carbone est en phase de cémentite métastable plutôt qu'en phase de graphite.

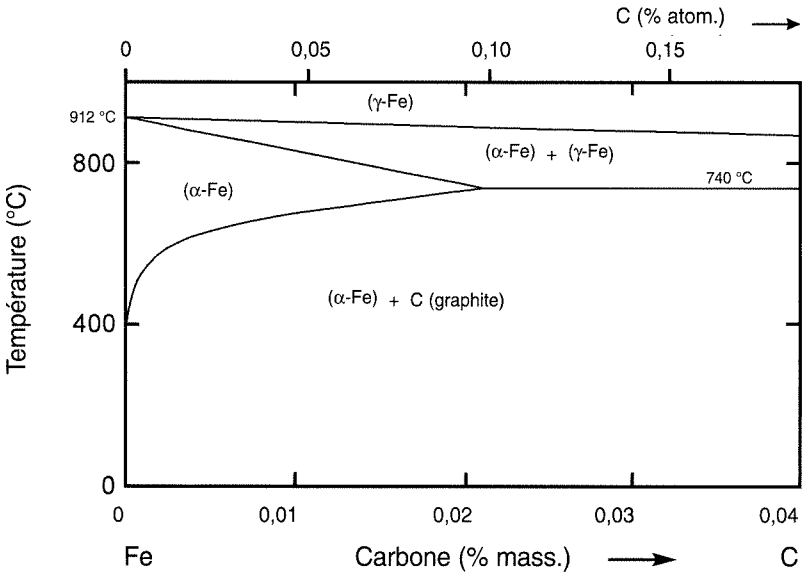

Figure 8.5. Diagramme de la phase d'équilibre partiel du fer et du carbone révélant la zone étendue autour de la température plus basse de la phase α du fer. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

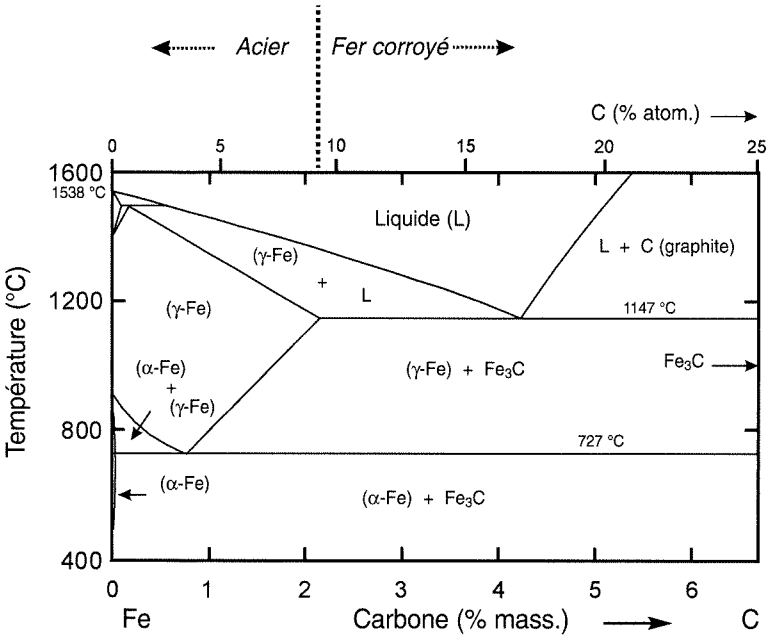

Figure 8.6. Diagramme de la phase d'équilibre partiel du fer et du carbone. À moins de 1147 °C, le carbone est présent sous forme de cémentite métastable plutôt que de graphite. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

Sources : ASM International (1992); Paxton (1997).

COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES DE FER ET DE CARBONE

Les compositions chimiques des phases communes que peuvent former les alliages de fer et de carbone sont fournies dans le tableau 8.2.

TABLEAU 8.2. PHASES COMMUNES DES ALLIAGES DE FER ET DE CARBONE

Nom de la phase	Composition chimique
ferrite (ou ferrite α)	α-Fe
austénite	γ-Fe
ferrite δ	δ-Fe
cémentite	Fe_3C
graphite	C

Ferrite (ou ferrite α) : la ferrite est la phase α du fer à basse température (le détail de la phase du diagramme de phases est présenté à la figure 8.5). Cette phase est stable à température ambiante jusqu'à 912 °C; elle dissout une quantité négligeable de carbone à température ambiante et une quantité maximale (0,02 % massique) à 727 °C. La ferrite est magnétique et a une structure cubique centrée (cc); elle est malléable et ductile et peut être laminée en feuilles ou étirée en fils. De plus, comme sa résistance à la traction est élevée, elle peut supporter une forte sollicitation longitudinale sans rompre.

Austénite : l'austénite est la phase γ du fer à haute température; elle est stable entre 912 et 1394 °C. Elle dissout jusqu'à 2,1 % massique de carbone à 1147 °C, comme le montre la figure 8.6. Contrairement à la ferrite, l'austénite est non magnétique et a une structure cubique à faces centrées (cfc). Parce que les espaces entre les atomes (interstices) sont plus grands dans la structure cfc du fer γ, par rapport à la structure cc du fer α, l'austénite peut accommoder un plus grand nombre de petits atomes de carbone interstitiels.

Ferrite δ : il s'agit de la phase δ du fer . Elle n'existe qu'à haute température, soit entre 1394 et 1538 °C et dissout un maximum de 0,09 % massique de carbone à 1493 °C. Le détail de la phase δ du diagramme de phases est présenté à la figure 8.4. À l'instar de la phase du fer α qui survient à basse température, le fer de cette phase a une structure cc et tous deux sont donc appelés ferrites.

Cémentite : il s'agit de la phase carbure de fer qui se forme dans certains alliages de fer (cette phase se trouve du côté droit du diagramme de phases partiel du fer et du carbone fourni à la figure 8.6). Elle contient 6,67 % massique de carbone et est dure et cassante.

Graphite : il s'agit de carbone élémentaire dont la structure est en lamelles. Mou, il peut aussi se former dans certains alliages de fer.

MICROSTRUCTURE DES PHASES DE FER ET DE CARBONE

Les propriétés physiques et mécaniques des alliages de fer et de carbone dépendent davantage de leur microstructure (c.-à-d. la nature, la distribution et la quantité des divers composants au niveau microscopique) que de leur composition chimique à l'échelle macroscopique. Les microstructures importantes qui peuvent se former dans les alliages de fer et de carbone sont énumérées dans le tableau 8.3.

TABLEAU 8.3. MICROSCTRUCTURE DES ALLIAGES DE FER ET DE CARBONE

Nom de la microstructure	Composition chimique
perlite	α–Fe + Fe_3C
martensite	α–Fe sursaturé en C
martensite revenue	α–Fe + Fe_3C

Dans la plupart des cas, les propriétés des aciers sont fonction de la quantité et de la distribution de la phase du fer α (ferrite α) et de la cémentite, quoiqu'elles puissent être modifiées par d'autres éléments d'alliage.

Perlite : la microstructure de la perlite est une alternance de lamelles (d'épaisseur microscopique) de ferrite α et de cémentite. À faible grossissement, son apparence est iridescente et rappelle une perle (d'où son nom). Lorsque le fer titrant exactement 0,76 % massique de carbone a été chauffé à légèrement plus de 727 °C (où l'austénite est la phase stable du carbone, voir la figure 8.6) et est refroidi lentement, l'austénite se transforme en perlite (c.-à-d. une alternance de lamelles de ferrite α et de cémentite) à mesure que la température chute en bas de 727 °C. La perlite contient toujours 0,76 % massique de carbone (du moins dans les alliages de fer et de carbone qui ne contiennent pas d'autres éléments d'alliage). Quand un alliage de fer et de carbone qui titre moins de 0,76 % massique de carbone est refroidi lentement depuis la phase austénite, la microstructure résultante consiste en un mélange de ferrite α et de perlite; à mesure que la teneur en carbone augmente, la quantité relative de ferrite diminue tandis que celle de perlite augmente. Quand un alliage de fer et de carbone qui titre plus de 0,76 % massique de carbone (jusqu'à environ 2 % massique de carbone) est refroidi lentement depuis la phase austénite, la microstructure résultante est un mélange de perlite et de cémentite; dans ce second cas, à mesure que la teneur en carbone augmente, la quantité de perlite diminue et celle de cémentite augmente.

Martensite : la martensite est la phase α du fer sursaturé de carbone; sa structure est en aiguilles. Elle se forme quand un alliage de fer et de carbone qui titre jusqu'à environ 2 % massique de carbone (c.-à-d. aciers) est refroidi rapidement (trempé) depuis les températures élevées auxquelles l'austénite est stable et ramené à moins de 150 °C. Le refroidissement est si rapide que le métal n'a pas le temps de former de perlite. Les alliages ayant cette microstructure sont extrêmement durs (plus la teneur en carbone est élevée, plus l'alliage est dur après la trempe), mais assez fragiles et éclatent facilement en cas de choc ou si on les frappe avec un marteau. Ces alliages sont habituellement trop cassants pour être utilisés tels quels et un traitement ultérieur est nécessaire (c.-à-d. revenu).

Martensite revenue : le revenu est un procédé appliqué aux aciers trempés en vertu duquel ceux-ci sont chauffés de nouveau pour les défragiliser (la fragilité est le fait de la trempe) et ainsi obtenir un métal qui se travaille mieux. La martensite est réchauffée à une température qui varie entre 170 et 700 °C (mais qui ne dépasse jamais environ 700 °C pour éviter que l'alliage ne se retransforme en austénite) pendant une période qui varie de quelques minutes à plusieurs heures. Comme l'excès de carbone précipite en cémentite pendant le réchauffage, la structure de l'alliage final consiste en ferrite α entrecoupée de petites particules de cémentite. Le revenu rend l'alliage moins dur et plus ductile — sa dureté et sa ductilité finales dépendent de la température et de la durée du réchauffage.

Quand les forgerons d'autrefois faisaient le revenu de l'acier, ils jaugeaient la température de réchauffage par la couleur superficielle du métal. [Cette technique est possible parce que pendant qu'il est dans le feu, le fer réagit avec l'oxygène et une fine couche d'oxydes de fer se forme en surface et change de couleur (c.-à-d. teintes de polarisation) selon son épaisseur. Par exemple, une teinte jaune pâle est visible à moins de ~230 °C (où l'acier se prête à la fabrication d'outils de rabotage), mauve à ~270 °C (où l'acier se prête à la fabrication de haches) et bleue à ~300 °C (où l'acier se prête à la fabrication de scies et de ressorts).] Une fois que la teinte désirée devenait visible, le métal était trempé pour stopper les changements microstructurels.

Sources : Barraclough (1991b); Maddin *et al.* (1977); Paxton (1997).

ALLIAGES DE FER MODERNES

Des milliers d'alliages de fer différents sont actuellement utilisés dans le monde et bon nombre des pays qui produisent beaucoup de fer ont élaboré leur propre système de classification. ASM International (1990a) fournit un renvoi entre ces différents systèmes. Le tableau 8.4 rend compte des désignations utilisés par le système UNS pour les métaux ferreux et alliages.

Sources : ASM International (1990a); ASTM (2001a); Society of Automotive Engineers (1989).

FER CORROYÉ

Le fer corroyé authentique se distingue par la présence de laitier. Il était en vente libre et aisément disponible jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale, mais il est aujourd'hui rare (voire impossible) de le trouver. Les forgerons modernes sont donc contraints de se servir d'aciers à faible teneur en carbone (0,3 % massique de carbone), qui ne contiennent pas de laitier, à la place de fer corroyé authentique.

TABLEAU 8.4. NUMÉROS UNS POUR LES MÉTAUX FERREUX ET LES ALLIAGES

UNS	Description
D00001–D99999	aciers avec propriétés mécaniques spécifiques
F00001–F99999	fontes et aciers moulés
G00001–G99999	aciers ordinaires et leurs alliages, normes AISI* et SAE†
H00001–H99999	aciers AISI de catégorie H (aciers résistants à la chaleur)
J00001–J99999	aciers moulés (exception faite des aciers à outils)
K00001–K99999	aciers divers et alliages ferreux
S00001–S99999	aciers résistants à la chaleur et à la corrosion (aciers inoxydables)
T00001–T99999	aciers à outils

* AISI est l'abréviation de l'American Iron et Steel Institute.
† SAE est l'abréviation de la Society of Automotive Engineers.

ACIERS

En général, les aciers sont classés comme aciers ordinaires, aciers alliés et aciers inoxydables, selon leur composition chimique. Bien entendu, on trouve une foule de subdivisions dans chacun de ces groupes, selon la composition chimique, les propriétés physiques ou mécaniques, ou les emplois. Quelques aciers sont décrits ci-dessous.

Aciers ordinaires : les aciers ordinaires sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent peu d'autres éléments d'alliage, voire aucun (quoiqu'ils puissent contenir des résidus de manganèse, de phosphore et de soufre). Ce groupe d'aciers est souvent subdivisé en trois catégories qui sont énumérées dans le tableau 8.5.

Les aciers à faible teneur en carbone sont souvent appelés aciers doux et ils comptent parmi les nuances d'acier les plus utilisées de nos jours. Les aciers doivent contenir plus d'environ 0,3 % massique de carbone avant qu'ils ne puissent être durcis par la trempe.

Sources : ASM International (1990a); Paxton (1997); Street et Alexander (1995).

Aciers alliés : les aciers alliés sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent d'autres éléments d'alliage, par exemple du nickel, du chrome et du molybdène. La concentration des autres éléments d'alliage varie généralement de 2 % massique jusqu'à environ 10 % massique. Les propriétés mécaniques des aciers alliés sont supérieures à celles des aciers ordinaires. Dans la classification UNS, ils sont généralement classés dans la série Gxxxxx.

TABLEAU 8.5. ACIERS ORDINAIRES

Type d'acier au carbone	Titre de carbone (% mass.)	UNS	Exemples d'utilisations
acier à faible teneur en carbone	0–0,3	G00001–G10290	panneaux de carrosserie de voitures, fils
acier à teneur moyenne en carbone	0,3–0,6	G10300–G10550	engrenages, rails
acier à teneur élevée en carbone	0,6–1	G10590–G10950	ressorts, fils épais

Sources : Dulieu (1985); Keown (1985b).

Aciers patinables : les aciers patinables sont classés dans la catégorie des aciers haute résistance faiblement alliés. Ces aciers (que l'on appelle aussi aciers microalliés) à faible teneur

en carbone (0,05–0,25 % massique) contiennent aussi jusqu'à 2 % massique de manganèse et des petites quantités d'autres éléments d'alliage (p. ex. cuivre, phosphore, etc.). Leurs propriétés mécaniques ou leur résistance à la corrosion atmosphérique, ou les deux, sont supérieures à celles des aciers à faible teneur en carbone conventionnels. Les aciers haute résistance faiblement alliés modernes sont subdivisés en six catégories, selon leur composition et leurs propriétés. Dans la classification UNS, les aciers patinables et autres aciers haute résistance faiblement alliés sont généralement classés dans la série Kxxxxx.

Les aciers patinables sont les plus anciens des aciers haute résistance faiblement alliés; ils ont été mis au point vers 1933 par la United States Steel Corporation. Le premier acier patinable a été lancé en propriété exclusive sous l'appellation Cor-Ten A; il est encore vendu et est maintenant désigné UNS K11510 et visé par la norme ASTM A242, type 1; il contient un minimum de 0,20 % massique de cuivre et des maximums de 0,15 % massique de carbone, 1,00 % massique de manganèse et 0,15 % massique de phosphore. Le Cor-Ten B, qui contient moins de phosphore (un maximum de 0,04 % massique) que le Cor-Ten A, a été lancé peu après ce dernier; lui aussi est encore disponible et est désigné UNS K11430 et visé par la norme ASTM A588, type A. On se sert des aciers patinables en architecture et pour les sculptures à l'extérieur depuis les années 1960 (p. ex. le *Chicago Picasso*, conçu par P. Picasso et fait d'acier patinable, a été dévoilé à la Daley Plaza de Chicago en 1967). Moyennant un drainage suffisant et un cycle de périodes sèches et humides, les aciers patinables peuvent s'avérer plus résistants à la corrosion atmosphérique que les aciers à faible teneur en carbone. Quand ils sont placés à l'extérieur, ils acquièrent une fine patine brun foncé.

Sources : ASM International (1990b); ASTM (2001b, 2001c); Dulieu (1985); Murata (2000); Scott (1993); Scott et Searls (1995).

Aciers inoxydables : les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer qui contiennent au moins 10,5 % massique de chrome. C'est parce qu'il se forme à la surface de ces aciers une pellicule invisible et adhérente d'oxydes riches en chrome que ceux-ci sont « inoxydables » ou « résistants à la rouille ». Plus le titre de chrome est élevé, plus l'acier est résistant à la corrosion. Normalement, les aciers inoxydables contiennent aussi du carbone, en concentrations qui varient de moins de 0,03 % massique à plus de 1,0 % massique. Les aciers inoxydables ont été mis au point en Angleterre et en Allemagne à compter d'environ 1910. Dès la fin des années 1920, ils avaient trouvé leur place en architecture (p. ex. le Chrysler Building et l'Empire State Building de New York); ils sont aussi employés pour les sculptures extérieures (voir l'exemple fourni à la figure 8.7).

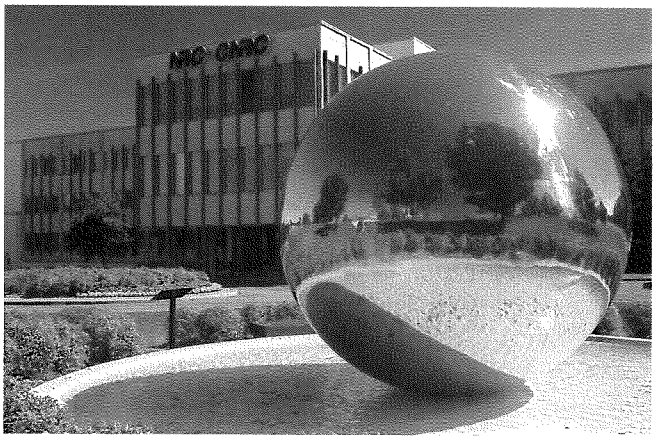

Figure 8.7. Cette sphère en acier inoxydable, conçue par l'artiste Art Price à l'occasion du 50e anniversaire du Conseil national de recherches du Canada (CNRC), se trouve à l'extérieur, dans les jardins du CNRC à Ottawa, depuis 1966. Elle est en acier inoxydable de type 304 (UNS S30400), mesure 3,65 m (12 pieds) de diamètre et pèse près d'une tonne. Photographie du CNRC (2002).

La phase du fer qui prédomine dans un alliage à base de fer varie selon les éléments d'alliage présents. Certains éléments (p. ex. manganèse, nickel, cobalt, cuivre, carbone et azote) stabilisent la phase austénite et agrandissent sa zone de stabilité dans le diagramme de phases. D'autres (p. ex. chrome, silicium, molybdène, tungstène, vanadium, étain, niobium, phosphore, aluminium et titane) stabilisent la phase de ferrite α. Dans les aciers inoxydables, l'intervalle de température en-deçà duquel la phase d'austénite existe diminue à mesure que la concentration de chrome augmente et disparaît vers 12 % massique de chrome.

Les aciers inoxydables sont classifiés en fonction des phases présentes. Dans la classification UNS, les aciers inoxydables corroyés sont habituellement rangés dans la série Sxxxxx et les aciers inoxydables moulés, dans la série UNS Jxxxxx. Les cinq grandes familles d'aciers inoxydables sont énumérées dans le tableau 8.6 qui contient également un exemple d'un alliage UNS et de sa composition pour chaque famille.

Les aciers inoxydables ferritiques contiennent 12 à 30 % massique de chrome et un minimum d'éléments

qui stabilisent la phase austénite. Ces aciers conservent une structure cristalline cc depuis la température ambiante jusqu'à leur point de fusion. Ils ne peuvent être durcis par traitement thermique. L'acier inoxydable ferritique le plus commun est l'alliage S43000 (type 430 de l'AISI), qui est couramment utilisé pour les garnitures d'automobiles et en architecture.

TABLEAU 8.6. ACIERS INOXYDABLES

Type d'aciers inoxydables	Exemples tirés de l'UNS	Magnétique	Titre de chrome (% mass.)	Titre de nickel (% mass.)
ferritique	S43000	oui	16,0–18,0	—
austénitique	S30400	non	18,0–20,0	8,0–10,5
martensitique	S41000	oui	11,5–13,5	—
duplex (austénoferritique)	S32900	oui	23,0–28,0	2,5–5,0
à durcissement par précipitation	S13800	oui	12,25–13,25	7,5–8,5

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent du nickel, outre le fer et le chrome. Le titre de nickel peut atteindre 35 % massique; celui de chrome se situe habituellement entre 16 et 26 % massique. Le nickel permet l'existence de la phase austénite à température ambiante. Ces aciers ont une structure cristalline cfc et ne sont essentiellement pas magnétiques. (Ils peuvent acquérir un léger magnétisme après l'écrouissage). L'alliage UNS S30400 (type 304 de l'AISI), qui contient 18 % massique de chrome et 8 % massique de nickel et qui est parfois appelé alliage 18-8, compte parmi les aciers inoxydables austénitiques qui sont couramment utilisés. Les alliages UNS S31600 (type 316 de l'AISI) et UNS S31700 (type 317 de l'AISI) sont deux autres aciers inoxydables austénitiques importants. Ils ont la même composition élémentaire 18-8, mais contiennent aussi du molybdène (2–4 % massique), ce qui les rend plus résistants à la corrosion que l'alliage UNS S30400.

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent aussi d'importantes quantités de chrome (10,5–18 % massique) et de carbone, mais peu de nickel. La structure martensitique est le fait du refroidissement rapide des alliages. Dans l'industrie, l'alliage UNS S41000 (type 410 de l'AISI) est l'acier inoxydable martensitique le plus couramment utilisé. L'alliage UNS S42000 (type 420 de l'AISI), qui sert à la fabrication de couverts en acier inoxydable, est aussi commun.

Les aciers inoxydables qui contiennent à la fois de l'austénite et de la ferrite sont dits duplex ou austénoferritiques. Comme ils contiennent moins de nickel que les aciers inoxydables austénitiques, une partie de l'austénite se transforme en ferrite lorsque l'alliage refroidit. Les éléments d'alliage et traitements thermiques permettent généralement de maîtriser la concentration relative des deux phases.

Les aciers inoxydables à durcissement par précipitation ressemblent aux aciers inoxydables austénitiques de par leur composition en nickel et en chrome, mais ils contiennent aussi des petites quantités d'éléments qui provoquent le durcissement par précipitation, par exemple du cuivre, de l'aluminium ou du titane. Ces aciers font l'objet d'un traitement thermique pour les durcir.

Sources : Jones *et al.* (2001); Paxton (1997); Score et Cohen (1995); Truman (1985); Washko et Aggen (1990).

Aciers à outils : ce terme désigne n'importe quel acier qui sert à fabriquer des outils de coupe ou de forme; la majorité des aciers à outils modernes datent du tournant du siècle dernier. La dureté des aciers à outils et leur résistance à l'usure est attribuable à la formation de carbures métalliques. (Ces aciers contiennent généralement entre 0,5 et 2 % massique de carbone ainsi que d'autres éléments d'alliage.) Les aciers rapides, par exemple, contiennent une concentration relativement importante d'éléments qui forment des carbures, comme le tungstène, le molybdène, le cobalt, le vanadium et le chrome. Diverses méthodes de traitement thermique, qui font habituellement intervenir le chauffage, la trempe et le revenu, engendrent la distribution uniforme de petits carbures durs et résistants à l'usure. Les carbures présents dans les aciers à outils sont souvent assez complexes (p. ex. carbure de chrome et de fer). Dans la classification UNS, les aciers à outils se retrouvent généralement dans la série Txxxxx.

Sources : Bayer et Walton (1990); Keown (1985a).

FONTES

Une fonte est un fer allié avec principalement environ 2 à 4 % massique de carbone et 1 à 3 % massique de silicium. D'autres éléments peuvent être ajoutés à l'alliage, par exemple du manganèse, du soufre, du phosphore, du chrome, du nickel, du molybdène et du cuivre, pour en modifier des propriétés particulières (ces éléments agissent principalement sur la forme que prend le carbone lorsqu'il précipite à l'étape de la solidification).

Historiquement, les fontes ont été classées en fonction de la couleur des surfaces de rupture; celle-ci dépend essentiellement de la forme du carbone précipité. Ainsi, si le carbone précipite en cémentite, la surface de rupture est blanche et l'alliage est classé comme fonte blanche; si le carbone précipite en graphite, la surface de rupture est grise et l'alliage est classé comme fonte grise. De nos jours, les fontes sont classées en fonction de leurs caractéristiques microstructurelles et sont dites grise, blanche, malléable ou ductile. Dans la classification UNS, les fontes sont habituellement dans la série Fxxxxx. Le tableau 8.7 survole les fontes.

TABLEAU 8.7. FONTES

Type de fonte	Titre de carbone (% mass.)	Titre de silicium (% mass.)	Couleur de la surface de rupture	Traitement	UNS
grise	2,5–4,0	1,0–3,0	gris	refroidissement lent de l'alliage	F10001–F15501
blanche	1,8–3,6	0,5–1,9	blanc	trempe	F45000–F45009
malléable	2,2–2,9	0,9–1,9	argenté	trempe, puis traitement thermique pour obtenir la formation de graphite	F20000–F26230
ductile	3,0–4,0	1,8–2,8	gris argenté	additifs ajoutés au fer en fusion avant la coulée	F30000–F43030

Fonte grise : dans la fonte grise, la plupart du carbone précipite en graphite, sous forme de paillettes, et la microstructure est habituellement un mélange de perlite et de graphite. Les fractures sont grises parce qu'elles exposent les paillettes de graphite gris. La précipitation du graphite et la formation de fonte grise sont favorisées par un refroidissement lent et par l'ajout de concentrations supérieures de silicium (p. ex. 3 % massique). La fonte grise est cassante (mais moins que les fontes blanches) et facilement usinée parce que le graphite est mou et qu'il est un bon lubrifiant. La fonte grise est beaucoup utilisée pour fabriquer des pièces de machines parce qu'elle résiste à l'usure.

Fonte blanche : dans la fonte blanche, la plupart du carbone précipite en cémentite; la microstructure est habituellement un mélange de perlite et de cémentite. Les fractures sont blanches parce qu'elles exposent les grains de cémentite et de perlite. La précipitation de la cémentite et la formation de la fonte blanche sont favorisées par un refroidissement rapide et par l'emploi de concentrations moindres de silicium (p. ex. 1 % massique). (La fonte dure est obtenue par refroidissement rapide de grands moulages de fonte grise; les techniques de refroidissement rapide provoquent la formation de fonte blanche sur l'extérieur, mais la vitesse de refroidissement n'est généralement pas assez rapide pour affecter l'intérieur, qui se transforme en fonte grise.) Comme la cémentite est extrêmement dure, la fonte blanche est dure et résistante, mais elle est aussi cassante et difficile à forer ou à limer.

Fonte malléable : dans la fonte malléable, la plupart du carbone se trouve sous forme de nodules de graphite de forme irrégulière, plutôt que sous forme de paillettes. Pour obtenir la fonte malléable, le fer est d'abord coulé en fonte blanche puis fait l'objet d'un traitement thermique qui a pour effet de convertir la cémentite en nodules de graphite de forme irrégulière. Les propriétés de la fonte malléable sont semblables à celles de la fonte ductile. Toutes deux sont plus solides, plus durables et plus résistantes aux chocs que la fonte grise ordinaire. Les fontes malléables modernes servent souvent à couler des sections peu épaisses ou des pièces qui doivent être hautement usinées.

Fonte ductile : la fonte ductile est aussi appelée fonte à graphite sphéroïdal (fonte GS) ou fonte nodulaire. Elle est le produit de l'ajout d'éléments précis (p. ex. cérium, magnésium) au fer en fusion juste avant la coulée. L'ajout de ces agents particuliers est favorable à la formation de sphères de graphite, plutôt que de paillettes. De nos jours, ces alliages servent à fabriquer des engrenages, des vilebrequins et des joints universels.

Sources : Lepinski et Myers (1995); Stefanescu (1990).

FER ALUMINIÉ

La technique d'immersion du fer dans un bain d'aluminium en fusion pour obtenir du fer aluminié (ou acier aluminié) a été mise au point dans les années 1940. Le revêtement d'aluminium ainsi obtenu est adhéré par liaison métallurgique au fer sous-jacent par la formation de composés intermétalliques d'aluminium et de fer (p. ex. FeAl). L'aluminium et ses alliages peuvent aussi être appliqués au fer par vaporisation; le fer aluminié ainsi obtenu sert de matériau de revêtement de toiture. Le placage du fer avec différents alliages d'aluminium et de zinc (p. ex. les marques commerciales Aluzink, Galfan, Galvalume, Zincalume) est une pratique qui s'est instaurée dans les années 1970.

Source : Zahner (1995b).

FER CADMIÉ

Le cadmium peut être appliqué au fer par électrodéposition. Le cas échéant, l'électrolyte consiste souvent en du cyanure de cadmium (quoique d'autres sels de cadmium fassent actuellement l'objet d'études pour tenter de trouver une solution de rechange à l'emploi de ce dangereux cyanure). Autrefois, il était commun de recouvrir les attaches en acier d'un mince placage de cadmium pour les protéger de la corrosion, notamment dans les applications industrielles et marines. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, cette pratique tend à disparaître.

Sources : Child (1993); Lewis (1988).

FER CHROMÉ

Le placage du fer avec un revêtement de chrome durable est une pratique qui date des années 1920 et, dès 1930, le fer chromé brillant et qui ne ternissait pas avait remplacé le fer nickelé dont on se servait auparavant pour les garnitures de carrosserie de voiture. Habituellement, on se sert de trioxyde de chrome (ou acide chromique) comme électrolyte pour effectuer le chromage, pratique qui est dangereuse pour la santé à cause de la présence de chrome hexavalent. Comme il est difficile de chromer le fer directement, on commence souvent par d'abord le nickeler (ou le couvrir d'un revêtement de cuivre, puis de nickel). Cette pratique a pour effet de niveler la surface du fer, ce qui permet une adhésion supérieure du placage de chrome. Typiquement, la couche de chrome est moins épaisse que celle de nickel (p. ex. 25 µm de nickel plaqué de 0,3 µm de chrome).

Sources : Child (1993); Lewis (1988).

FER CUIVRÉ

Au fil des années, diverses méthodes ont été employées pour cuivrer le fer. Parmi les plus anciennes de ces techniques, citons le fait de faire fondre des alliages de cuivre sur la surface du fer et celle de tremper l'objet à cuivrer dans des alliages de cuivre en fusion. Ces deux méthodes donnaient un revêtement uniforme et l'alliage de cuivre était fermement appliqué au fer par des composés intermétalliques. De nos jours, le cuivrage des surfaces de fer se fait habituellement par électrodéposition. Ainsi, un placage de laiton (c.-à-d. de cuivre additionné de zinc) peut être appliqué au fer par électrodéposition, moyennant un électrolyte contenant à la fois des sels de cuivre et des sels de zinc. Il est facile d'imprimer au fer cuivré une patine qui lui donne l'apparence du bronze.

Sources : Child (1993); Corfield (1993).

FER NICKELÉ

Il peut être difficile de nickeler le fer directement par électrodéposition. Il est parfois nécessaire d'appliquer d'abord une couche intermédiaire de cuivre sur le fer pour en niveler la surface avant de déposer le nickel sur le cuivre. Le cuivre se lie bien tant avec l'acier sous-jacent qu'avec le nickel qui le recouvre.

Sources : Child (1993); Lewis (1988).

FER ARGENTÉ

L'argent peut être fixé fermement au fer à condition de d'abord tremper le fer dans de l'étain en fusion puis de le couvrir de feuilles d'argent avant de le chauffer de nouveau pour faire fondre l'étain. Ce procédé, dit placage par brasage, se trouve à braser l'argent sur le fer. Le fer peut aussi être argenté par électrodéposition. Le cas échéant, il est d'abord recouvert de cuivre ou d'un alliage de cuivre. Pour plus d'information sur le fer argenté, voir le chapitre 11, « L'argent ».

Source : Child (1993).

FER TERNE

Traditionnellement, le fer terne est un acier doux recouvert d'un alliage de plomb et d'étain qui titre environ 15 à 20 % massique d'étain, alliage qui contient donc suffisamment d'étain pour que se forment des composés intermétalliques d'étain et de fer, ce qui crée une liaison métallurgique solide entre l'alliage et le fer sous-jacent. Quand il est utilisé à l'extérieur, le fer terne est souvent peint. Les aciers inoxydables ternes ont été lancés dans les années 1960 et, typiquement, sont basés sur les aciers inoxydables UNS S30400 et UNS S31600. La couleur gris argenté mat, très durable à l'extérieur, est le principal avantage de ce type de revêtement. Pour plus d'information sur le fer terne, voir le chapitre 9, « Le plomb ».

Source : Zahner (1995b).

FER ÉTAMÉ

Le fer étamé (plus communément appelé fer-blanc) existe depuis environ le XIVe siècle. Le placage d'étain est appliqué par immersion du fer dans un bain d'étain en fusion; les composés intermétalliques qui se forment à l'interface assurent une liaison solide entre le fer et l'étain. Le fer-blanc était

couramment utilisé comme placage de toiture à la fin du XIXe siècle et au début du XXe et demeure en usage de nos jours, particulièrement pour la fabrication de boîtes de conserve. Pour plus d'information sur le fer-blanc, voir le chapitre 12, « L'étain ».

FER GALVANISÉ

Les surfaces de fer revêtues d'une couche de zinc sont appelées fer galvanisé ou acier galvanisé. La couche de zinc est appliquée soit par immersion du fer dans un bain de zinc en fusion, soit par électrodéposition. Pour plus d'information sur le fer galvanisé, voir le chapitre 13, « Le zinc ».

CORROSION

Le fer et ses alliages peuvent se couvrir d'une fine couche d'oxyde quand ils sont exposés à un milieu propre à température ambiante. Les composés de fer contiennent normalement du fer à l'état d'oxydation +2 ou +3. Bon nombre des minéraux de fer et des produits de corrosion du fer abordés dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 8.8.

Sources : Cornell et Schwertmann (1996); Fell et Ward (1998); Graedel et Frankenthal (1990); Nassau (1983); Stolzenberg (1995).

TABLEAU 8.8. MINÉRAUX DE FER ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur*
oxyde de fer(II)	wüstite	FeO	gris-noir
oxyde de fer(II,III)	magnétite	Fe_3O_4	noir
oxyde de fer(III)	maghémite	γ-Fe_2O_3	rouge-brun
oxyde de fer(III)	hématite	α-Fe_2O_3	rouge, noir
hydroxyde et oxyde de fer(III)†	goethite	α-$FeO(OH)$	jaune-brun
hydroxyde et oxyde de fer(III)†	akaganéite	β-$FeO(OH)$	jaune-brun
hydroxyde et oxyde de fer(III)†	lépidocrocite	γ-$FeO(OH)$	orange
chlorure de fer(II)	—	$FeCl_2$	blanc
chlorure de fer(III)	—	$FeCl_3$	vert
silicate de fer(II)	fayalite	Fe_2SiO_4	brun, noir
carbonate de fer(II)	sidérite	$FeCO_3$	jaune-brun
phosphate de fer(II) octahydraté	vivianite	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	bleu foncé
phosphate de fer(III) dihydraté	strengite	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	rose
sulfure de fer(II)	pyrrhotite	$Fe_{1-x}S$ (x=0–0,2)	jaune-brun
sulfure de fer(II)	mackinawite	FeS_{1-x} (x=0,01–0,08)	jaune-brun
sulfure de fer(II)	pyrite	FeS_2	jaune
sulfure de fer(II,III)	greigite	Fe_3S_4	bleu-noir
sulfate de fer(II) tetrahydraté	rozénite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	vert
sulfate de fer(II) pentahydraté	sidérotyl	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	blanc
sulfate de fer(II) heptahydraté	mélanterite	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	bleu-vert
hydroxyde et sulfate de fer(III) dihydraté	butlerite	$Fe(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$	orange
hydroxyde et sulfate de fer(III) et de potassium	jarosite	$Fe_3K(OH)_6(SO_4)_2$	jaune-brun
hydroxyde et sulfate de fer(III) et de sodium	natrojarosite	$Fe_3Na(OH)_6(SO_4)_2$	jaune-brun

*La couleur des composés de fer varie selon la taille et la forme des particules. Par exemple, les petites particules d'hématite sont rouges, mais les gros cristaux sont noirs (parce qu'ils sont très absorbants); les gros cristaux noirs d'hématite (spécularite) sont souvent utilisés en bijouterie. La couleur des composés de fer peut aussi varier en fonction de la présence combinée d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le composé. Ainsi, le phosphate de fer(II) pur (vivianite) est blanc, mais vire au vert puis au bleu foncé au contact de l'air, en raison de l'oxydation de certains ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} (le changement de couleur est dû à un transfert de charge des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à des sites adjacents).

† Autrefois appelés oxyhydroxydes de fer.

CHIMIE DES SOLUTIONS

Les principaux états d'oxydation du fer sont +2 (Fe^{2+}) et +3 (Fe^{3+}). Lorsque le fer est exposé à l'eau, les demi-réactions anodique et cathodique initiales s'expriment habituellement ainsi :

Demi-réaction anodique : $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Réaction nette : $Fe(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$

Les ions Fe^{2+} libérés par cette oxydation peuvent continuer d'oxyder et passer à l'état Fe^{3+}.

Les ions fer(II) font l'objet d'une série de réactions d'hydrolyse progressive dont la portée dépend du pH et de la concentration d'ions dans le milieu. Deux réactions d'hydrolyse Fe^{2+} possibles suivent :

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+$$
$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2(s) + 2H^+$$

En l'absence d'oxygène dissous et en présence exclusive d'ions fer(II) hydratés, la solution est vert pâle ou bleu-vert. Les ions fer(II) demeurent en solution acide, mais sont hydrolysés et précipitent en hydroxyde de fer(II), relativement instable, à mesure que le pH gagne en alcalinité.

En présence d'oxygène dissous, les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+}. Cependant, comme la vitesse d'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} est lente en solution acide, les ions fer(II) peuvent demeurer en solution pendant longtemps, même en présence d'oxygène dissous, si le pH est inférieur à environ 6. En milieu extrêmement acide (pH < 1), les ions fer(III) hydratés sont l'espèce majeure; ces solutions sont mauves. Quand le pH dépasse 1, les ions Fe^{3+} font l'objet d'une hydrolyse progressive qui donne une série d'espèces hydratées. Trois exemples suivent.

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$$
$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2{}^+ + 2H^+$$
$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3H^+$$

Les solutions qui contiennent principalement des ions $Fe(OH)^{2+}$ sont jaunes. Quand le pH dépasse environ 6, l'hydroxyde de fer(II) est facilement et rapidement oxydé et hydrolysé en hydroxyde de fer(III). Avec le temps, cet hydroxyde se transforme en l'un de plusieurs hydroxydes et oxydes de fer (p. ex. goethite, lépidocrocite), dont la goethite est le plus stable. Ces hydroxydes et oxydes de fer ont la coloration brun rougeâtre bien connue de la rouille sur le fer.

Quand les concentrations d'oxygène dissous sont modérées, les composés intermédiaires de fer(II)–fer(III) peuvent précipiter. C'est le cas de la magnétite noire et des rouilles vertes, dont le nom est attribuable à leur couleur vert tirant sur le bleu. Ces rouilles vertes contiennent dans leur structure en couches des anions (p. ex. ions carbonate, ions chlorure ou ions sulfate) provenant de l'électrolyte.

Quand le pH dépasse environ 8, la surface du fer propre (nu) est passivée par la précipitation des hydroxydes de fer. Ceux-ci se transforment lentement en magnétite et en hydroxydes et oxydes de fer qui ont pour effet de ralentir la corrosion du fer. Cette passivation du fer est plus difficile en présence d'ions chlorure parce que ceux-ci gênent la formation de la couche passive; par conséquent, en présence d'ions chlorure, la passivation du fer n'est possible que si le pH est plus élevé.

Solubilité : la solubilité minimum des oxydes, hydroxydes, et hydroxydes et oxydes de fer correspond à un pH d'environ 7 à 8. En général, les oxydes et hydroxydes de fer(II) sont plus solubles que les oxydes, hydroxydes, et hydroxydes et oxydes de fer(III). Les conditions de réduction rehaussent la solubilité des oxydes de fer(III) en privilégiant la réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} plus solubles (c.-à-d. dissolution réductive). Le dithionite de sodium (ou hydrogénosulfite de sodium), puissant réducteur, a été employé avec un chélateur (p. ex. l'acide éthylènediaminetétracétique) pour éliminer des taches de rouille. La solubilité des oxydes de fer est aussi rehaussée par les ions (p. ex. citrates, oxalates) qui forment des complexes solubles avec les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}.

Sources : Burgess (1991); Cornell et Schwertmann (1996); Day (1997); Gent et Rees (1994); Hawley *et al.* (1981); Matero et Tagle (1995); Misawa (1973); Pourbaix (1963); Refait et Génin (1993); Selwyn (1999); Selwyn *et al.* (2001), Stolzenberg (1995).

PATINE

Divers procédés chimiques changent la couleur superficielle du fer.

Bleuissage, brunissage, noircissage : le fer employé dans les canons de fusil et autres armes à feu est habituellement noirci pour réduire les reflets, en rehausser l'apparence et fournir une certaine résistance à la corrosion. Une des premières méthodes employées pour obtenir ces couleurs foncées consistait à chauffer l'acier jusqu'à obtenir la formation d'un oxyde de fer foncé (l'acier ordinaire brunit à 250 °C et devient bleu foncé à 315 °C et gris brunâtre

à 360 °C). Une autre méthode, qui fait intervenir l'emploi de produits chimiques pour obtenir un revêtement bleu, brun ou noir sur le fer et l'acier, est encore en usage de nos jours.

Sources : Dunlap (1963); Fishlock (1962); Young et Fennell (1980); Zahner (1995a).

Procédé Bower-Barff : cette technique fait intervenir la formation d'une couche d'oxyde, formée de magnétite et parfois de wüstite noire, sur le fer. Sa mise au point a été amorcée par F.S. Barff, qui breveta une méthode permettant de créer une surface protectrice noire (la couleur variait du brun au noir et au bleu-noir), d'apparence agréable, sur le fer en Angleterre en 1876. La méthode de Barff ne tarda pas (1877) à être modifiée par G. Bower et finit par être désignée procédé Bower-Barff. La technique fait intervenir un four spécial dans lequel le fer propre ou l'acier est d'abord chauffé au contact de l'air. Quand le métal devient rouge mat ou vif, on laisse soit de la vapeur surchauffée, soit un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone gazeux pénétrer dans le four. Le premier chauffage à l'air cause la formation d'une couche de rouille sur le métal; celle-ci est ensuite réduite en magnétite par la vapeur surchauffée ou le mélange de gaz. La couche de magnétite dure qui résulte est suffisamment cohérente pour protéger le fer sous-jacent de la corrosion. La couche noire résistante qui résulte du procédé Bower-Barff a été utilisée comme fini décoratif sur le fer corroyé, la fonte et l'acier. Sur les ouvrages de fer décoratifs d'intérieur comme les escaliers, il est possible de créer un contraste entre les sections traitées au procédé Bower-Barff et d'autres sections en ayant recours à l'électrodéposition avec des alliages de cuivre et au patinage. On a récemment trouvé des traces de magnétite, vraisemblablement le fait de l'emploi du procédé de Bower-Barff, sur des éléments métalliques extérieurs de la bibliothèque du Parlement à Ottawa.

Sources : Cser *et al.* (2000); Goodway (1993); Matero (1994).

Acide tannique : dans les musées et laboratoires de restauration, le fer est parfois recouvert d'acide tannique pour lui imprimer une agréable couleur bleu-noir. Quand l'acide tannique est appliqué à du fer métallique rouillé, le métal se corrode et forme des ions Fe^{2+} en solution. Ces ions réagissent avec les tanins présents dans la solution et forment des complexes de tannate de fer(II) solubles et incolores qui s'oxydent facilement en tannates de fer(III) bleu-noir insolubles. Un exemple d'un complexe de tannate de fer(III) est fourni à la figure 8.8. Comme la solution d'acide tannique est acide (son pH se chiffre typiquement entre 2 et 2,5), une partie de la rouille se dissout, ce qui libère encore plus d'ions fer pouvant poursuivre la complexion avec les tanins. La réaction dans son ensemble donne lieu à un tannate de fer bleu-noir qui recouvre la surface du fer rouillé qui cesse alors d'être rouge brunâtre pour devenir bleu-noir. Toutefois, parce que la structure de la couche de tannate de fer(III) est ouverte, elle n'assure pas une protection continue. Par conséquent, si le fer rouillé est recouvert d'acide tannique puis exposé à des taux d'HR élevés ou placé à l'extérieur, la couche bleu-noir de tannate de fer se détériore rapidement et le fer rouille.

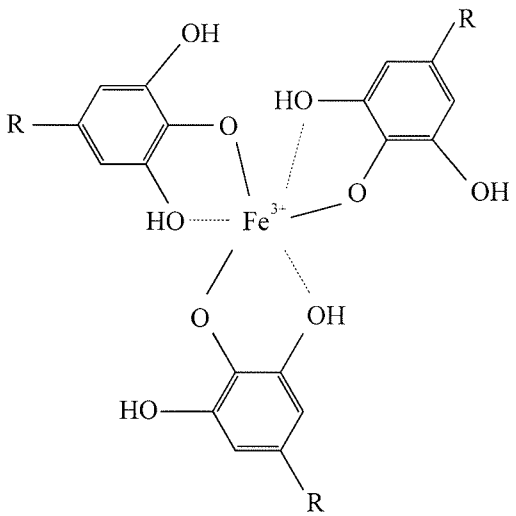

Figure 8.8. Schéma de la structure du tannate de fer(III) de couleur bleu-noir, où R représente le reste de la molécule organique dans le composant tanin. D'après Favre et Landolt (1993).

Remarque : le terme « acide tannique » est mal défini et souvent employé à la place d'autres termes comme tanins, extraits de tanin, gallotanins et acide gallotannique. Les tanins sont des solides présents dans l'écorce, les feuilles et les fruits de nombreuses plantes; on les extrait avec de l'eau chaude. Leur chimie est complexe, mais on en distingue habituellement deux groupes : les tanins condensés et les tanins hydrolysables. Les tanins hydrolysables se décomposent aisément en groupes plus restreints et reconnaissables (p. ex. sucres, acides organiques) au moyen d'acides inorganiques puissants, ce qui n'est pas le cas des tanins condensés. Un exemple de flavone-3,4-diol, élément de base des tanins condensés, est fourni à la figure 8.9 tandis qu'un exemple de corilagine, un tanin hydrolysable simple, paraît à la

figure 8.10. Dans un cas comme dans l'autre, la structure contient des groupes hydroxyles liés à des atomes de carbone de cycles aromatiques à six chaînons (c.-à-d. phénol polyhydroxylés). Les tanins hydrolysables forment le plus important groupe. « L'acide tannique » vendu dans le commerce est un mélange de tanins hydrolysables et une formule empirique de $C_{76}H_{52}O_{46}$ est habituellement stipulée.

Sources : Binnie *et al.* (1995); Budavari (1996); Favre et Landolt (1993); Favre *et al.* (1998); Graedel et Frankenthal (1990); Institut canadien de conservation (1997).

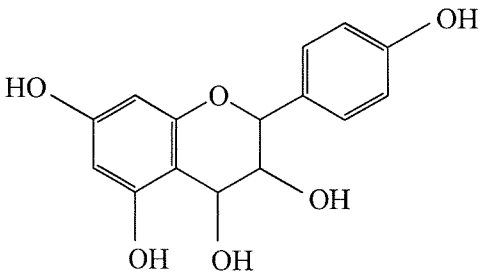

Figure 8.9. Schéma d'un élément de base des tanins condensés (nom chimique flavone-3,4-diol). D'après Favre et Landolt (1993).

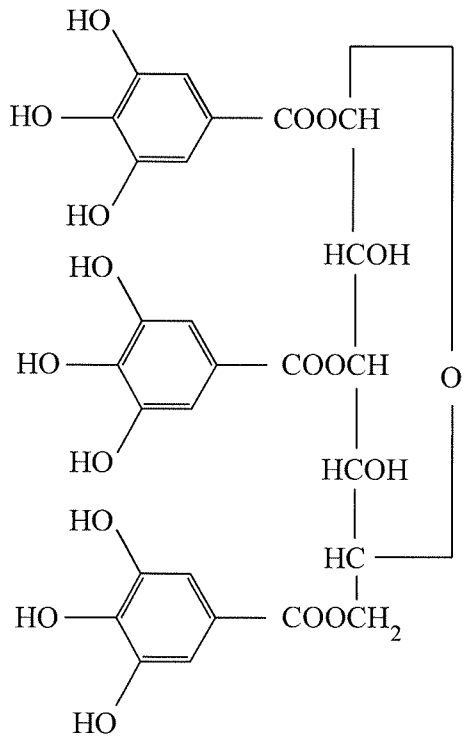

Figure 8.10. Schéma d'un tanin hydrolysable simple (nom chimique corilagine). D'après Budavari (1996).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Dans un milieu intérieur propre, le fer se couvre habituellement d'une mince couche d'oxyde qui est stable tant que le taux d'HR reste inférieur à environ 65 %. Cependant, s'il est subitement exposé à des taux d'humidité élevés, il se couvre rapidement de rouille orange vif (typiquement de la lépidocrocite) qui se forme quand le pH est entre 5 et 7,5. Un exemple est présenté à la figure 8.11.

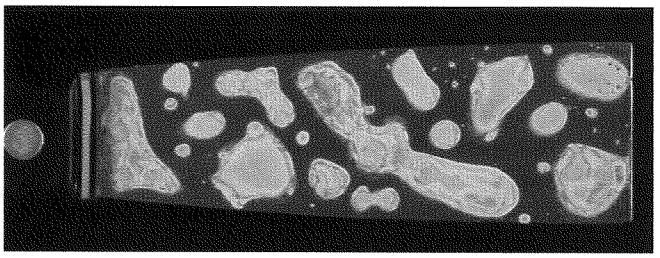

Figure 8.11. Ce couteau à mastic présente la corrosion orange vif (lépidocrocite) typique de la corrosion rapide du fer. [Voir planche couleur p. 92.]

La formation de rouille sur le fer peut aussi être activée par la présence d'impuretés, par exemple de la poussière, des sels ou des polluants acides, dans le milieu intérieur. En effet, toutes ces impuretés sont susceptibles d'attirer et de retenir l'humidité contre la surface du métal et ainsi de favoriser la corrosion ponctuelle. Les sels, particulièrement ceux qui contiennent des ions chlorure, activent la corrosion parce que les ions chlorure entravent la formation d'une couche d'oxyde. Les ions chlorure que contient la sueur sont propices à la formation de traces de doigt sur le fer nu. Les ions ammonium et sulfate, qui sont les ions les plus nombreux dans les particules de poussière fines présentes dans les milieux urbains, sont eux aussi favorables à la formation de rouille, tout comme les acides. Par exemple, le fer qui est exposé à des oxydes d'azote libérés par du nitrate de cellulose détérioré se corrode. Les oxydes d'azote réagissent avec l'eau et forment de l'acide nitrique; celui-ci réagit avec le fer et forme des nitrates de fer(II) et des nitrates de fer(III) hygroscopiques. D'autres acides, comme l'acide acétique (acide éthanoïque), l'acide formique (acide méthanoïque) ou l'acide sulfurique (provenant du dioxyde de soufre présent dans l'air) contribuent aussi à la corrosion du fer.

Sources : Corbeil et Moffatt (1996); Lee et Thickett (1996); Lobnig *et al.* (1993); Schwertmann et Cornell (1991); Stolzenberg (1995); Tennent *et al.* (1993); Williams (1994).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

Le fer et les aciers ordinaires se corrodent rapidement quand ils sont exposés à de l'air humide à l'extérieur. La couche de rouille qui se forme est poreuse, adhère mal et est souvent fissurée. La corrosion se poursuit sans relâche à moins de protéger le fer avec de la peinture ou de le plaquer avec un autre métal. En général, à l'extérieur, les aciers ordinaires se corrodent plus vite que le zinc, le cuivre ou l'aluminium.

Avec le temps, il se forme sur le fer des produits de corrosion en couches successives. La couche interne est formée de magnétite et d'autres produits de corrosion amorphes du fer et la couche externe est formée d'hydroxydes et oxydes de fer, typiquement de la goethite et de la lépidocrocite. La réduction de l'oxygène est la principale réaction qui entretient la corrosion du fer. Cependant, si l'apport d'oxygène à la surface du métal est entravé par une accumulation d'hydroxydes et oxydes de fer, d'autres réactions de réduction prennent de l'importance, éventuellement la réduction des ions Fe^{3+} en des hydroxydes et oxydes de fer existants, ce qui forme une phase intermédiaire semblable à l'hydroxyde de fer(II).

La corrosion par piqûres compte parmi les types de corrosion qui se forment le plus souvent sur le fer et les aciers à l'extérieur et elle peut rapidement perforer le fer. Les piqûres prennent habituellement la forme de petits points ou de petites fissures de corrosion active; la solution emprisonnée dans la piqûre est acide, ce qui en exacerbe la croissance. Les ions chlorure (présents dans les milieux marins, là où des sels de déglaçage sont épandus sur les routes et aussi dans l'atmosphère) jouent un rôle important dans la corrosion par piqûres.

Les polluants atmosphériques acides, particulièrement le dioxyde de soufre, accélèrent aussi la formation de rouille sur le fer. Le dioxyde de soufre est produit par l'industrie sidérurgique ainsi que par la combustion de combustibles fossiles qui contiennent du soufre; il est facilement adsorbé sur les surfaces métalliques et dissous dans l'eau. Une fois dissous, il est oxydé en acide sulfurique, qui accélère la corrosion du fer. Les ions sulfate réagissent avec les ions Fe^{2+} et forment du sulfate de fer(II) facilement soluble; ce sulfate est hygroscopique et varie selon le nombre de molécules d'eau d'hydratation. La rozénite est le sulfate de fer(II) que l'on trouve le plus souvent sur le fer placé à l'extérieur. Le sulfate de fer s'oxyde et s'hydrolyse selon la réaction suivante :

$$FeSO_4(s) + {}^1/_4O_2(g) + 1{}^1/_2H_2O \rightarrow FeO(OH)(s) + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Cette réaction aboutit à la formation d'hydroxydes et oxydes de fer et d'acide sulfurique. L'acide sulfurique est hygroscopique et entretient la corrosion du fer. Les ions sulfate peuvent précipiter et former des hydroxydes et sulfates de fer(III), comme la butlerite. En présence d'ions sodium ou d'ions potassium dans l'eau de surface, il peut y avoir précipitation de la natrojarosite ou de la jarosite.

Au XIX^e et au début du XX^e siècles, on se servait parfois de soufre en fusion pour ficher des barres, tiges ou crampons en fer dans des ouvrages de maçonnerie. La technique laisse cependant à désirer parce que le soufre élémentaire peut s'oxyder en acide sulfurique.

$$S(s) + 1{}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Par conséquent, l'acier doux qui est en contact avec du soufre élémentaire mouillé fait l'objet d'une corrosion grave.

Sources : Graedel et Frankenthal (1990); MacDonald *et al.* (1978); Prytulak (1999); Stolzenberg (1995); Stratmann (1990); Stratmann et Müller (1994); Tullmin et Roberge (2000); Weaver (1993); Zahner (1995a).

Peinture : une façon parmi les plus pratiques de protéger le fer à l'extérieur consiste à le peindre ou à le couvrir d'un autre revêtement. Si cette méthode assure une certaine protection, elle ne consiste cependant pas en une réelle barrière à l'humidité et à l'oxygène. Avec le temps, l'eau et d'autres espèces ioniques parviennent progressivement à imprégner le revêtement et le fer commence alors à rouiller. De plus, la défaillance de la peinture est parfois le fait d'une liaison insuffisante entre la couche d'apprêt et le métal causée par des poussières résiduelles, de la graisse et des polluants (particulièrement les ions chlorure) qui n'ont pas été éliminés avant l'application de la peinture. Enfin, deux couches de peinture valent mieux qu'une (avec une seule couche de peinture, il est difficile d'éviter la formation de petits trous qui se prêtent à la corrosion ponctuelle du métal sous-jacent).

Source : Weaver (1993).

Traitements au phosphate : l'utilisation commerciale des traitements au phosphate pour protéger le fer et l'acier a été mise au point au tournant du XX^e siècle. Les traitements au phosphate sont composés de phosphates métalliques cristallins dont on cause intentionnellement la formation sur le fer en le traitant avec une solution diluée d'acide phosphorique,

de sels métalliques de phosphate solubles et d'autres produits chimiques. Ils varient habituellement du gris pâle au gris foncé et leur épaisseur varie de moins de 3 µm jusqu'à environ 50 µm. Principalement, ils servent d'apprêt à peinture; en effet, ils améliorant l'adhésion de la peinture et contribuent à ralentir la progression de la corrosion qui peut survenir. De plus, les traitements au phosphate procurent une résistance provisoire à la corrosion légère.

Il existe trois types de traitements au phosphate (phosphates de zinc, de fer et de manganèse) qui sont tous le fait du même genre de réaction chimique. Les solutions servant à la phosphatation contiennent de l'acide phosphorique (habituellement 0,6–1,0 % p/v) et au moins un sel métallique de phosphate soluble. L'acide présent dans la solution réagit avec la surface du fer et cause une légère augmentation du pH de la solution contre la surface du métal à mesure que celui-ci se corrode. Alors que le pH augmente, les phosphates métalliques insolubles précipitent à la surface du fer.

Les agents de nettoyage à base d'acide phosphorique (contrairement aux solutions de phosphatation dont il est question ci-dessus) contiennent principalement de l'acide phosphorique (15–20 % p/v). Ces produits servent à enlever l'huile, la graisse et la rouille et attaquent légèrement le métal. La forte concentration d'acide phosphorique empêche la formation d'une couche de phosphate dont l'épaisseur serait de quelque conséquence.

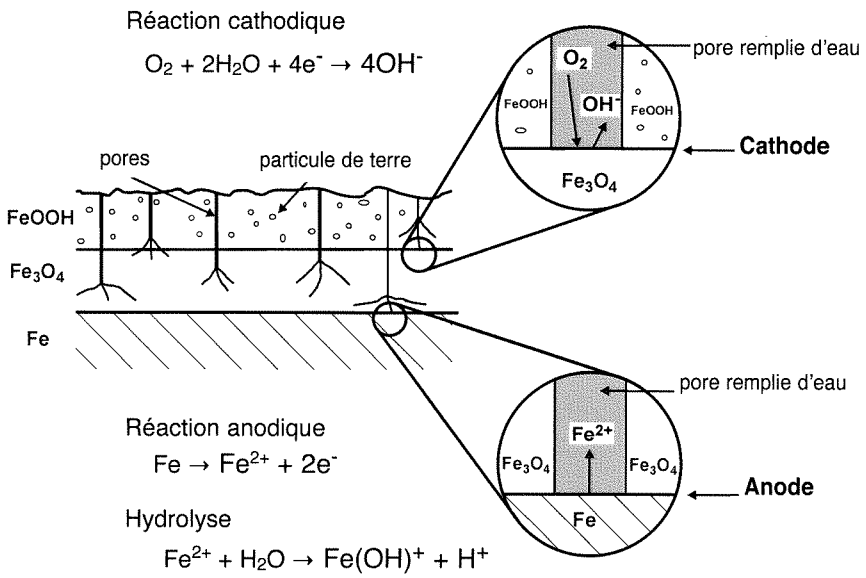

Figure 8.12. Schéma montrant les couches de corrosion du fer enfoui ainsi que la séparation des régions anodique et cathodique. D'après McNeil et Selwyn (2001).

Sources : ASM International (1994); Narayanan (1994).

CORROSION SOUS COUVERT

Quand le fer se corrode sous terre, sa surface se couvre progressivement de produits de corrosion insolubles qui sont mêlés à des particules de terre, de la poussière, de l'argile et du sable. Quand il se corrode en milieu marin, sa surface se couvre progressivement d'une concrétion insoluble (principalement formée de carbonate de calcium) mêlée avec des produits de corrosion. Dans un cas comme dans l'autre, la structure du fer archéologique corrodé est généralement en couches (voir le schéma fourni à la figure 8.12). La couche externe est un mélange de produits de corrosion du fer [typiquement des hydroxydes et oxydes de fer(III)] et de corps étrangers, par exemple une concrétion ou des petites roches, du sable, de l'argile ou des minéraux du sol. La couche intermédiaire contient des produits de corrosion du fer à un état d'oxydation moindre, habituellement la magnétite. Enfin, le noyau contient du fer métallique (à moins que l'objet ne soit entièrement minéralisé).

À mesure que le fer se corrode sous couvert, la demi-réaction anodique se produit à l'interface entre le métal et ses produits de corrosion (ou sous une concrétion s'il s'agit d'un milieu marin). À cet interface, les ions fer(II) se dissolvent, s'accumulent et s'hydrolysent. Ces réactions d'hydrolyse causent une acidification locale (c.-à-d. le dégagement d'ions hydrogène) dans l'électrolyte qui emplit les pores et les cavités des produits de corrosion. Pour maintenir la neutralité électrique, la charge des cations Fe^{2+} est compensée par la diffusion des anions provenant du milieu. Les ions chlorure, en particulier, ont tendance à se concentrer à l'interface (à cause, d'une part, de leur forte mobilité et d'autre part parce qu'ils sont souvent les anions prédominants dans le milieu, surtout quand il s'agit d'un milieu marin). Le résultat net de cette réaction est que les fissures, les pores et les interstices présents dans la couche de corrosion qui couvre le fer archéologique se remplissent d'une solution acide de chlorure de fer(II). L'existence de cette solution peut avoir de lourdes conséquences, surtout une fois l'objet mis au jour.

Les objets en fer récemment prélevés du sol peuvent être couverts d'une vaste gamme de produits de corrosion qui étaient thermodynamiquement stables

dans les conditions d'enfouissement, mais qui ne le demeureront pas nécessairement une fois les objets ramenés en surface.

La goethite et la magnétite sont deux oxydes de fer qui se forment communément pendant l'enfouissement, cette dernière se formant quand la concentration d'oxygène dissous est basse. (On note parfois la présence d'hématite, qui se forme lorsque la goethite est chauffée, sur le fer archéologique. Toutefois, elle ne se forme normalement pas comme produit de corrosion quand un objet est enfoui; sa présence est habituellement attribuée à l'exposition d'un objet au feu avant son enfouissement.)

La sidérite, un carbonate de fer, et la vivianite, un phosphate de fer, sont deux autres composés que l'on trouve souvent sur les objets en fer prélevés du sol. Elles se forment toutes deux dans des conditions de réduction relatives : le carbonate se forme en présence de fortes concentrations d'ions carbonate dissous tandis que le phosphate se forme quand le fer se trouve à proximité d'une source d'ions phosphate, par exemple des ossements dans un cimetière, des déchets de poissons ou un dépotoir d'ordures.

On a relevé la présence d'autres composés sur des objets en fer mis au jour, dont la mackinawite, la pyrite et la greigite, des sulfures de fer qui se forment en milieu anaérobie en présence de bactéries sulfatoréductrices. Des sulfures de fer ont aussi été trouvés sur d'autres matériaux archéologiques (p. ex. de la pyrite sur du bois gorgé d'eau et de la pyrrhotine sur un alliage de cuivre); du soufre élémentaire a été observé sur du bois gorgé d'eau. Bon nombre des sulfures de fer, avec leur lustre métallique et leur couleur jaune brunâtre, ressemblent à de l'or. Ainsi, on appelle « or des fous » la pyrite et la chalcopyrite justement parce qu'elles ressemblent à de l'or. Il est parfois difficile de déterminer si ces sulfures ont été appliqués délibérément ou s'ils se sont déposés pendant que l'objet était enfoui. Pour plus d'information sur la chalcopyrite, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».

Sources : Duncan et Ganiaris (1987); Fell et Ward (1998); Matthiesen *et al.* (2003); McNeil et Little (1999); McNeil et Mohr (1993); McNeil et Selwyn (2001); Sandström *et al.* (2002); Selwyn (1999); Turgoose (1982a, 1985, 1993).

CORROSION APRÈS LA MISE AU JOUR

Quand le fer est mis au jour, le nouveau milieu auquel sa surface est exposée est caractérisé par un taux d'HR moindre et une plus grande disponibilité d'oxygène, par rapport au milieu d'enfouissement. Si le fer sèche, la solution de chlorure de fer(II) acide se concentre et les couches de corrosion se fissurent, ce qui permet à l'oxygène de parvenir facilement à la surface du métal. Les solides ou les ions en solution qui étaient stables dans le milieu d'enfouissement peuvent cesser de l'être une fois l'objet mis au jour et peuvent donc s'oxyder et former de nouveaux produits de corrosion ou de nouveaux ions en solution. Par exemple, les ions Fe^{2+} en solution peuvent désormais s'oxyder en ions Fe^{3+} et former des nouveaux composés. Ces transformations peuvent causer des dommages chimiques ou physiques, ou les deux, à l'objet.

Lorsqu'une solution de chlorure de fer(II) acide est exposée à l'air, les ions fer(II) en solution s'oxydent et se transforment en hydroxydes et oxydes de fer. Askey *et al.* (1993) ont proposé le cycle de corrosion suivant du fer contaminé par une solution de chlorure acide :

$$2Fe(s) + 4H^+ + 4Cl^- + O_2(g) \rightarrow 2Fe^{2+} + 4Cl^- + 2H_2O$$
$$2Fe^{2+} + 4Cl^- + 3H_2O + {}^1/_2O_2(g) \rightarrow 2FeO(OH)(s) + 4H^+ + 4Cl^-$$

La solubilité du sel formé par les ions chlorure et les ions fer(II) est l'élément clé de ce cycle. C'est justement cette solubilité qui perpétue le cycle : si le sel d'ions chlorure était insoluble, il précipiterait et le cycle serait interrompu. Les ions hydrogène libérés par cette réaction d'oxydation réagissent ensuite avec le fer et causent des dommages chimiques (ils consomment le fer qui reste, le cas échéant, et peuvent causer la destruction complète de l'objet).

Refait et Génin (1997) ont étudié l'oxydation des ions Fe^{2+} en présence d'ions chlorure. Ils ont constaté que la goethite ou la lépidocrocite, ou les deux, précipite lorsque les concentrations d'ions chlorure sont faibles alors que l'akaganéite précipite quand ces mêmes concentrations sont fortes. La structure de l'akaganéite est stabilisée par les ions chlorure par le biais de tunnels, même si ce phénomène n'est pas reflété dans sa formule chimique [habituellement exprimée simplement par β-FeO(OH)].

Outre les dommages chimiques que cause ce cycle de corrosion, l'objet peut aussi souffrir des dommages physiques, ce qui se produit parce que le volume molaire des nouveaux solides (hydroxydes et oxydes de fer) qui se forment dans les couches superficielles de corrosion est environ trois fois plus important que le volume molaire du fer métallique. Les traitements appliqués au fer archéologique visent donc l'élimination de la contamination par les ions chlorure de fer(II)

acide, ce qui a pour effet de prévenir le cycle de corrosion et la formation d'hydroxydes et oxydes de fer.

Divers signes révèlent que le fer archéologique est contaminé par des ions chlorure. Des parties de la croûte de corrosion peuvent être soulevées de la surface par des particules de corrosion allongées proches de la surface du métal (voir l'exemple à la figure 8.13). Ces particules de corrosion allongées sont habituellement de l'akaganéite (voir les figures 8.14 et 8.15), quoique, comme l'ont démontré Refait et Génin (1997), les produits de corrosion du fer nouvellement formés peuvent aussi être de la goethite ou de la lépidocrocite. Ces particules prêtent à la surface du fer une apparence duveteuse. Leur présence sur le fer archéologique est révélatrice d'une forte concentration d'ions chlorure et est habituellement considérée comme un signe de corrosion active. On a aussi

Figure 8.13. La corrosion brun rougeâtre vif qui se forme à l'interface entre le fer métallique et la couche de corrosion révèle que ce morceau de fer fait l'objet de corrosion active due à la contamination par des ions chlorure. [Voir planche couleur p. 92.]

Figure 8.14. Vue grossie (d'environ x3) des particules allongées de l'akaganéite (β-FeO(OH)) qui se forment à la surface d'une pièce de fer archéologique. [Voir planche couleur p. 92.]

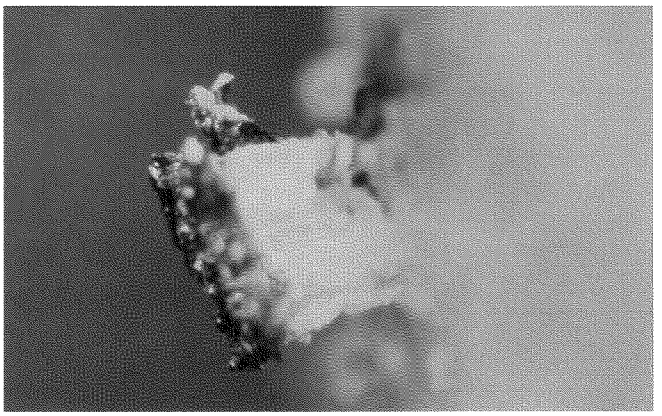

Figure 8.15. Détail d'une particule unique d'akaganéite se formant sur du fer archéologique et repoussant le matériau superficiel. Grossissement x16. [Voir planche couleur p. 93.]

relevé la présence d'akaganéite sur des météorites métalliques en état de corrosion, ce qui indique une contamination par des ions chlorure (habituellement attribuée à l'exposition aux ions chlorure sur Terre).

La présence de sections mouillées par un liquide acide (c.-à-d. exsudation) ou des boursouflures rouges creuses caractéristiques en surface sont aussi des signes de corrosion active du fer. L'exsudation est attribuable à la nature hygroscopique des sels de chlorure de fer. Le chlorure de fer(II) et le chlorure de fer(III) sont tous deux hygroscopiques et forment une série de sels dont le nombre de molécules d'eau d'hydratation varie, selon le taux d'HR. Le chlorure de fer(II), par exemple, se sublime progressivement en déliquescence quand le taux d'HR dépasse 56 %. Quand l'HR est élevée, ces sels absorbent l'eau, se dissolvent et forment des gouttelettes de liquide orange. Une peau se forme sur ce liquide à mesure que les ions fer(II) sont oxydés en ions fer(III) qui précipitent ensuite en hydroxydes et oxydes de fer. À mesure que l'HR baisse, les gouttelettes se dessèchent et sont remplacées par une croûte luisante ou des boursouflures orange brunâtre. Un exemple des gouttelettes qui se forment sur le fer archéologique est présenté à la figure 8.16, p. 118 tandis que deux exemples des boursouflures creuses laissées sur le fer qui a exsudé, après évaporation de l'eau, sont fournis aux figures 8.17 et 8.18, p. 118.

Dans certains cas, d'autres composés de fer se forment sur les objets archéologiques exposés à l'air. La strengite [un phosphate de fer(III)] peut résulter de l'oxydation de la vivianite [un phosphate de fer(II)]. La formation de sulfates de fer peut aussi être causée par l'oxydation de sulfures de fer comme la pyrite.

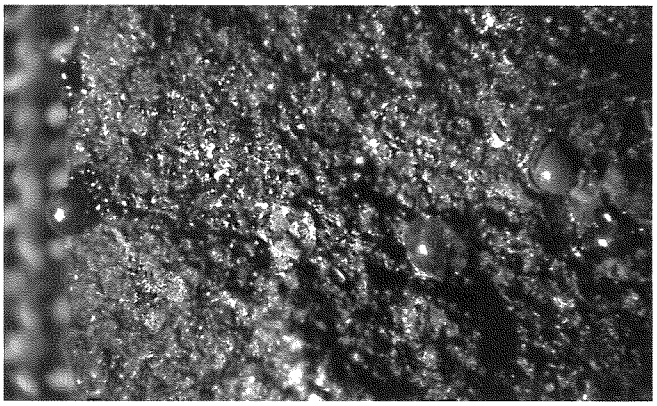

Figure 8.16. Gouttelettes de liquide à la surface du fer archéologique qui sont caractéristiques de l'exsudation du fer et de la corrosion active due à la contamination par des ions chlorure. Grossissement d'environ x6. [Voir planche couleur p. 93.]

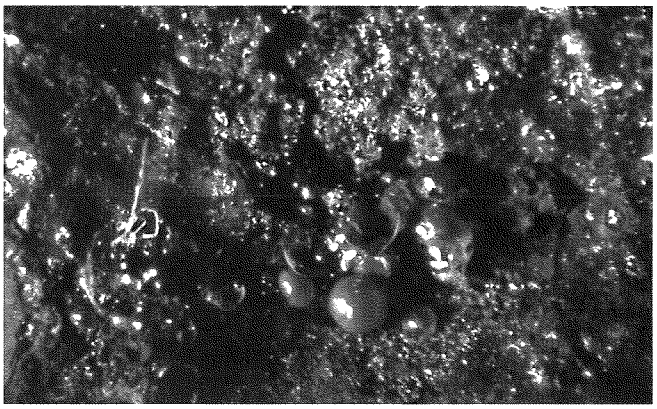

Figure 8.17. Boursouflures d'un brun rougeâtre sur du fer archéologique qui sont caractéristiques de l'exsudation du fer une fois l'eau évaporée. Grossissement d'environ x9. [Voir planche couleur p. 93.]

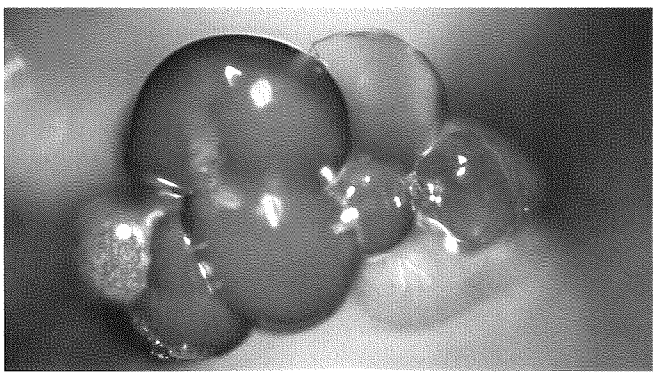

Figure 8.18. Détail de boursouflures caractéristiques de l'exsudation du fer sur le fer archéologique. Grossissement d'environ x25. [Voir planche couleur p. 93.]

L'oxydation de la pyrite a été appelée « maladie de la pyrite » dans le cas des collections de spécimens géologiques et de fossiles. Lorsque le taux d'HR dépasse environ 60 %, la pyrite s'oxyde d'abord en sulfate de fer. Voici une description simplifiée de la réaction initiale de la pyrite quand elle est exposée à de l'air humide :

$$2FeS_2(s) + 7O_2(g) + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4(s) + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Cette réaction libère un sulfate de fer(II) (p. ex. rozénite, sidérotyl, mélanterite) et de l'acide sulfurique. L'oxydation du sulfate de fer(II) peut ensuite se poursuivre et donner des hydroxydes et sulfates de fer(III) (p. ex. butlerite, jarosite, natrojarosite). L'acide sulfurique endommage la couche de fer sous-jacente (ou autre matériau présent) parce que, outre son acidité, il est également hygroscopique et absorbe l'humidité même quand le taux d'HR est faible.

Sources : Askey *et al.* (1993); Bevan (1992); Buchwald (1977); Buchwald et Clarke (1989); Fellowes et Hagan (2003); Howie (1992); Jespersen (1989); Knight (1990); Lowson (1982); MacLeod et Kenna (1991); McNeil et Selwyn (2001); Post et Buchwald (1991); Post *et al.* (2003); Refait et Génin (1997); Selwyn (1999); Selwyn *et al.* (1999); Ståhl *et al.* (2003); Stolzenberg (1995); Turgoose (1982b); Walker (2001).

CORROSION GALVANIQUE

Les alliages de fer sont susceptibles de corrosion galvanique (accélérée) quand ils sont en contact direct avec des métaux plus nobles, par exemple des alliages de cuivre, des aciers inoxydables, des alliages de plomb ou du nickel. La corrosion galvanique peut aussi se produire quand le fer est exposé à une eau contaminée par des ions de ces métaux plus nobles et qu'il se trouve plaqué par ceux-ci.

Les armatures de fer corroyé qui forment les supports internes de la statue de la Liberté à New York ont fait l'objet de corrosion galvanique en raison du contact direct entre le fer et le placage extérieur de cuivre, métal plus noble que le fer. Le fer a été fixé à ces feuilles de cuivre qui couvrent l'extérieur de la statue au moyen de petites pièces de cuivre et de rivets de cuivre et le fer a été entouré de cuivre aux points de fixation. À mesure que les produits de corrosion du fer se sont formés, ils ont fait pression sur les points de fixation et repoussé certains des rivets de cuivre au travers des feuilles de cuivre, ce qui a percé le placage. Lors d'une restauration récente, les armatures de fer ont été remplacées par de l'acier inoxydable de type 316L (UNS S31603) à cause de la similarité du

potentiel électrochimique de cet acier inoxydable et du cuivre.

Les apprêts modernes riches en zinc qui sont appliqués sur du fer contiennent de fines particules de zinc métallique qui assurent une protection galvanique du fer. Ces apprêts riches en zinc contiennent typiquement 85 % massique de zinc métallique, sinon plus. Au moment de l'application de l'apprêt, les particules de zinc et le fer sont en contact direct et se comportent d'une façon qui rappelle le comportement d'une couche de zinc sur du fer galvanisé (c.-à-d. que le zinc anodique se corrode et protège le fer cathodique). La peinture qui est appliquée sur un apprêt riche en zinc ne doit pas être à l'huile ou à base de résines alkydes parce que ces peintures sont propices à la saponification (entre le zinc et les acides gras libres), phénomène qui affecte l'adhésion entre l'apprêt et la peinture.

Source : Baboian (1990).

Placage : le fer est souvent plaqué d'un autre métal pour empêcher la formation de rouille ou, du moins, la ralentir. Tant que la couche de placage est uniforme et adhérente, elle empêche l'eau et l'oxygène de pénétrer jusqu'au fer. Par contre, si elle est endommagée ou percée, il y a risque de corrosion galvanique. Le fer ou le placage peut être attaqué, selon que le placage est plus ou moins actif que le fer sous-jacent.

Les métaux de placage qui sont plus actifs que le fer (p. ex. aluminium, cadmium, zinc, étain) assurent une protection supplémentaire du fer contre la corrosion. Lorsqu'il y a bris du placage, ces métaux plus actifs deviennent anodiques (ils se corrodent de préférence) alors que le fer sous-jacent devient cathodique (favorable à des réactions de réduction). Autrement dit, le placage de métal plus actif est sacrifié et assure la protection cathodique du fer sous-jacent. Pour plus d'information sur les séries galvaniques et la protection galvanique, voir le chapitre 2, « La corrosion ».

Par contre, les métaux qui sont plaqués sur le fer et les aciers comme finition décorative (p. ex. chrome, alliages de cuivre, plomb, nickel, argent, étain) sont habituellement plus nobles que le fer. Ils assurent une protection adéquate contre la corrosion tant qu'ils sont uniformes et adhérents, mais s'ils ont des défauts de surface, ils font office de cathode (favorables aux réactions de réduction) tandis que le fer sous-jacent fait office d'anode (et se corrode de préférence). Autrement dit, les métaux nobles peuvent accélérer la corrosion du fer et causer la formation de piqûres, surtout quand le placage ne présente que quelques défauts de surface. Dans le cas d'un acier plaqué d'un alliage de plomb et d'étain (acier terne) par exemple, la corrosion de l'acier sous-jacent aux points où le placage affiche des défauts cause la formation de taches rouges de rouille sur le placage gris mat. (Toutefois, dans certaines conditions, l'étain est plus noble que le fer; pour plus d'information, voir le chapitre 12, « L'étain ».)

Les oxydes de fer conducteurs, comme la magnétite et la wüstite, peuvent aussi agir comme matériaux cathodiques (plus nobles) à la surface du fer. La wüstite est le principal oxyde de fer de la calamine, une couche d'oxyde de fer adhérente qui se forme sur la surface externe du fer à haute température (p. ex. pendant le laminage à chaud ou le forgeage). La magnétite est parfois appliquée intentionnellement, comme couche protectrice, grâce au procédé Bower-Barff. Comme le fer est anodique (actif) par rapport à ces placages d'oxyde cathodiques (nobles), toute fissure ou trou dans la couche de calamine ou de magnétite sur le fer provoque la corrosion accélérée du fer sous-jacent.

Sources : Ashurst et Ashurst (1988); Zahner (1995a).

CORROSION FILIFORME

Le fer vernis ou peint est susceptible de corrosion filiforme sous le revêtement externe. Ce type de corrosion s'amorce généralement où la couche de revêtement fait défaut et se forme sous celle-ci, en lignes relativement droites qui rappellent des cheveux ou des filaments. Lorsque le fer est couvert d'un vernis transparent, on constate que la tête des filaments actifs est remplie d'une solution bleu-vert tandis que leur queue est pleine de produits de corrosion d'un rouge brunâtre. Le bleu-vert est caractéristique des ions Fe^{2+}, qui se dissolvent en solution dans la tête des filaments à mesure que le fer se corrode. Les ions Fe^{2+} se diffusent ensuite vers la queue des filaments où ils entrent en contact avec des zones riches en oxygène; ils sont alors oxydés en ions Fe^{3+} et précipitent en produits de corrosion rouge brunâtre (p. ex. hydroxydes et oxydes de fer). La corrosion filiforme est parfois présente sur les ferrotypes (photographies obtenues sur une plaque de fer laquée).

Sources : Fontana (1986); Ruggeri et Beck (1983).

CORROSION DE L'ACIER PATINABLE

Les aciers patinables sont des aciers à faible teneur en carbone auxquels sont ajoutées d'infimes

quantités d'autres éléments d'alliage (p. ex. cuivre, phosphore, manganèse). Une fois installés à l'extérieur, ils se couvrent d'une dense couche d'oxyde adhérente qui ralentit la vitesse à laquelle ils se corrodent comparativement aux aciers ordinaires. Les éléments d'alliage mineurs ont l'avantage de former une couche de rouille qui constitue une barrière efficace à l'oxygène et à l'eau. Toutefois, la formation de cette couche de rouille stable dépend d'une alternance de cycles humides et secs. S'il est submergé ou enfoui, l'acier patinable se corrode à une vitesse qui se compare à la vitesse de corrosion d'un acier ordinaire. Les sculptures faites d'acier patinable qui sont placées à l'extérieur peuvent faire l'objet d'une grave corrosion si elles présentent des parties propices à l'accumulation d'eau. De surcroît, l'eau qui s'écoule à la surface d'un acier patinable peut causer la formation de taches de rouille sur les matériaux adjacents, par exemple les socles de pierre ou les trottoirs.

Sources : ASM International (1990b); Graedel et Frankenthal (1990); Scott (1993); Scott et Searls (1995); Zahner (1995a).

CORROSION DU FER DANS LE BÉTON

Le béton armé a été mis au point en Europe à la fin du XIX^{e} siècle, lorsque l'on entreprit d'enfoncer des tiges d'acier dans du béton liquide afin de compenser la faiblesse du béton sous tension. Les conditions alcalines (pH 12–13) qui caractérisent normalement le béton (il est alcalin parce que ses pores sont emplies d'une solution qui contient des hydroxydes de calcium, de sodium et de potassium) sont propices à la formation d'une couche de passivation sur les tiges d'acier, ce qui les rend fortement résistantes à la corrosion. Cependant, si ce milieu alcalin est contaminé par des ions ou un acide qui dérange la couche de passivation, le fer se corrode. Et, comme les produits de corrosion occupent un volume plus important que le fer d'origine, leur formation cause la fissuration et l'effritement du béton.

Lorsqu'il y a corrosion des tiges d'acier que contient le béton, c'est habituellement à cause d'ions chlorure. Ceux-ci peuvent provenir des sels de déglaçage ou être naturellement présents dans un milieu marin; ils parviennent aux tiges d'acier fichées dans le béton en se diffusant dans les pores du béton. Dans la mesure où la taille des pores a une incidence importante sur la facilité de diffusion dans le béton des ions chlorure et autres gaz dissous, elle a un impact critique sur la vitesse de corrosion des tiges d'acier fichées dans le béton.

Le milieu alcalin passivant normal du béton peut aussi être transformé en milieu corrosif par le biais d'un procédé appelé carbonatation. Il y a carbonatation quand le dioxyde de carbone atmosphérique réagit avec l'eau emprisonnée dans les pores du béton et forme de l'acide carbonique qui ensuite neutralise les hydroxydes alcalins présents dans l'eau de porosité. Quand une quantité suffisante de dioxyde de carbone a été dissoute et s'est diffusée vers le centre du béton, le pH à la surface du fer chute à un niveau (inférieur à environ 8) propice à la corrosion. La carbonatation pose un problème important quand la couche de béton est mince ou défectueuse.

Sources : American Concrete Institute (1997); Broomfield (1997, 2000); Craig (2001); Gayle et Look (1992).

CORROSION DE LA FONTE

Bien des éléments architecturaux en fonte sont creux et susceptibles de dommages graves s'ils sont remplis de béton afin de les stabiliser. Ces dommages surviennent parce que le béton se contracte en séchant, laissant un interstice où l'eau peut s'accumuler entre le béton et la fonte. L'eau ainsi emprisonnée peut provoquer la formation de rouille sur le fer, ou si elle gèle (et donc se dilate), elle peut provoquer la fissuration de la fonte parce qu'elle est cassante.

Certaines fontes, et notamment la fonte grise, sont susceptibles de lixiviation sélective. Ce mécanisme s'appelle « graphitisation » parce que la surface corrodée ressemble à du graphite et se coupe facilement au couteau. La graphitisation est due au fait que les paillettes de graphite que contient la fonte grise sont cathodiques par rapport à la matrice de fer anodique (ferrite α), de sorte que le fer se corrode sélectivement de la surface du métal. Il est en partie dissous et diffusé, mais aussi en partie précipité en oxydes, et hydroxydes et oxydes insolubles. La couche de graphitisation résultante est un mélange de produits poreux de corrosion du fer mêlés avec des paillettes de graphite. Quoique l'objet conserve sa forme, il est mou et risque d'être endommagé relativement facilement comparativement au noyau dur, non corrodé. La graphitisation est commune dans le cas de la fonte grise retirée de l'eau de mer, mais on la trouve aussi parfois sur des pièces en fonte non peintes conservées à l'extérieur (notamment sur les surfaces cachées où le fer ne sèche pas).

Sources : Craig (2001); Fontana (1986); Waite (1992).

CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE

Les aciers inoxydables sont habituellement résistants à la corrosion grâce à l'effet de passivation d'une pellicule de deux nanomètres d'un oxyde riche en chrome. Les alliages de fer doivent absolument contenir du chrome pour que se forme cette pellicule uniforme, insoluble et non poreuse; la présence d'oxygène est aussi indispensable.

Quoique cette couche de passivation se forme habituellement spontanément sur les aciers inoxydables en présence d'oxygène, l'industrie emploie un « procédé de passivation » pour garantir la formation d'une pellicule solide. Au cours de ce procédé, l'acier inoxydable est trempé dans un bain d'acide nitrique tiède pour éliminer les saletés, les particules de fer et autres impuretés superficielles qui demeurent après le traitement (autrement dit, le procédé de passivation a pour principal objectif de nettoyer l'acier, et non de former la couche de passivation). Par exemple, quand un nouvel acier inoxydable (UNS S31603, ou type 316L) a été préparé à l'emploi pendant la restauration de la statue de la Liberté à New York, il a été passivé dans un bain d'environ 20 % massique d'acide nitrique pendant 30 minutes, à environ 35 °C.

Les aciers inoxydables conservent habituellement leur résistance à la corrosion en présence d'oxygène (p. ex. l'air) parce que même si la couche d'oxyde est égratignée ou endommagée, les conditions d'oxydation sont favorables à ce qu'elle se reforme. Toutefois, si la couche de passivation est empêchée de se reformer, les aciers inoxydables peuvent se corroder — il s'agit habituellement d'une corrosion ponctuelle qui s'amorce aux points où se trouvent des inclusions non métalliques, par exemple du sulfure de manganèse (les sulfures contaminent l'acier pendant sa fabrication, ce qui ne peut être évité). Plusieurs formes de corrosion ponctuelle pouvant affecter les aciers inoxydables sont abordées ci-dessous.

Sources : Einbinder (1990); Graedel et Frankenthal (1990); Score et Cohen (1995); Washko et Aggen (1990).

Piqûres : la corrosion par piqûres est souvent amorcée par des ions chlorure qui entravent la formation de la couche d'oxyde passivante. Elle est le fait de l'action combinée des ions chlorure aqueux dans le milieu et des inclusions de sulfure de manganèse dans l'acier. Des analyses récentes ont révélé que pendant le traitement de l'acier inoxydable, les inclusions de sulfure de manganèse s'enrichissent en chrome tandis que les points adjacents s'appauvrissent en chrome. C'est à ces points appauvris en chrome, adjacents aux inclusions de sulfure de manganèse, que les piqûres se produisent habituellement. La formation de petites taches de rouille à la surface de l'acier inoxydable est signe de corrosion par piqûres.

Prenons le cas, par exemple, d'acier inoxydable placé à l'extérieur et exposé à des matières portées par le vent. À mesure que les saletés s'accumulent à la surface du métal, elles emprisonnent l'humidité et des polluants contre le métal tout en restreignant la circulation d'oxygène. Avec un apport limité en oxygène, la couche d'oxyde passivante ne peut se reformer à la surface de l'acier inoxydable si celle-ci est endommagée par des ions chlorure (et les parties les plus affectées sont celles où le chrome est limité d'emblée). Sans la protection assurée par la couche de passivation, l'acier inoxydable devient susceptible de corrosion par piqûres.

Pour préserver la finition originale de l'acier inoxydable (surtout dans le cas d'un haut poli) et en prévenir la corrosion ponctuelle, il faut veiller à ce que l'acier reste propre. Pour entretenir l'acier inoxydable, on recommande souvent de le nettoyer régulièrement avec un détergent doux et de l'eau tiède. Cette recommandation est particulièrement saillante dans le cas de l'acier inoxydable qui se trouve à l'extérieur, à un endroit où il n'est pas régulièrement lessivé par la pluie.

Certains aciers inoxydables sont plus résistants que d'autres à la corrosion par piqûres. Ainsi, les types 304 (UNS S30400) et 316 (UNS S31600) sont souvent utilisés à l'extérieur à des fins architecturales. Toutefois, le type 316 est plus résistant à la corrosion (et plus coûteux) que le 304 dans des milieux contaminés par des ions chlorure et des polluants industriels.

Sources : Ryan *et al.* (2002); Waite (1992); Washko et Aggen (1990); Zahner (1995a).

Corrosion caverneuse : il peut se former sous le revêtement des surfaces en acier inoxydable qui ne sont que partiellement couvertes (p. ex. de saletés, par un joint, par un encrassement biologique ou par de la peinture) une zone appauvrie en oxygène lorsqu'il y a pénétration d'eau. Si la couche de passivation à la surface de l'acier inoxydable est endommagée (p. ex. par des ions chlorure), le manque d'oxygène l'empêche de se reformer. Le cas échéant, la partie exposée, et donc bien

aérée, fait office de cathode (propice à la réduction de l'oxygène) tandis que la zone appauvrie en oxygène agit comme anode, ce qui cause une corrosion préférentielle dans la cavité. La rouille présente au joint est un signe visible de corrosion caverneuse.

Sources : Washko et Aggen (1990); Zahner (1995a).

Corrosion intergranulaire : l'acier inoxydable brasé est souvent susceptible de corrosion intergranulaire (c.-à-d. corrosion préférentielle aux joints de grains), corrosion due à la chaleur nécessaire pour le braser et qui favorise la précipitation du carbone en carbures de chrome, souvent aux joints de grains. À mesure que ces carbures de chrome se forment, ils épuisent le chrome dans les zones voisines et réduisent ainsi leur capacité à former une couche protectrice. Des cellules galvaniques s'établissent alors entre les carbures cathodiques (nobles) et le fer voisin anodique appauvri en chrome (actif). Dans les joints de brasage en acier inoxydable qui sont affectés par ce type de corrosion, les grains ressemblent à du sucre cristallisé lorsqu'ils sont sur le point de se désintégrer. Pour parer au problème, les aciers inoxydables de type 304 (UNS S30400) et 316 (UNS S31600) à faible titre de carbone ont été mis au point précisément aux fins de brasage (le faible titre de carbone minimise la formation de carbures de chrome). Ces alliages ont un titre de carbone maximum de 0,03 % massique et sont appelés type 304L (UNS S30403) et type 316L (UNS S31603).

Sources : Fontana (1986); Jones *et al.* (2001); Zahner (1995a).

Corrosion sous tension (fissurante) : le stress et la corrosion peuvent causer la fissuration des aciers inoxydables susceptibles qui sont exposés à des milieux où des ions chlorure sont présents. Ce type de corrosion résulte habituellement de la précipitation des carbures riches en chrome aux joints de grains et, comme dans le cas de la corrosion intergranulaire, la composition des joints de grains a une incidence importante sur sa formation. Les aciers inoxydables austénitiques sont susceptibles de corrosion sous tension, mais la plupart des aciers inoxydables ferritiques et duplex ne le sont pas.

Sources : Jones *et al.* (2001); Washko et Aggen (1990).

Corrosion galvanique : les aciers inoxydables sont généralement résistants à la corrosion parce qu'ils présentent une couche d'oxyde riche en chrome. Tant que cette couche existe, l'acier inoxydable demeure noble par rapport à la plupart des métaux communs. Pour plus d'information, voir l'exposé sur les séries galvaniques des métaux dans l'eau de mer au chapitre 2, « La corrosion ».

Dans la plupart des cas, le contact entre l'acier inoxydable passivé et d'autres métaux résulte en une corrosion accélérée de l'autre métal. Par exemple, si des petites particules de fer s'incrustent dans de l'acier inoxydable (p. ex. sous l'effet d'un nettoyage avec de la laine d'acier ou une brosse en acier), ce sont les éléments en fer plus actifs (anodiques) qui rouillent et qui tachent la surface en acier inoxydable.

Toutefois, la situation change si l'acier inoxydable est endommagé (c.-à-d. qu'il a perdu sa couche de passivation). Le cas échéant, quand il entre en contact avec des métaux communs comme le plomb, le nickel ou des alliages de cuivre, il prend un potentiel « actif » et devient susceptible de corrosion galvanique (accélérée).

Sources : Score et Cohen (1995); Waite (1992); Zahner (1995a, 1995b).

ANNEXE 4 : TECHNIQUES DE FABRICATION DU FER

FER CORROYÉ

Le fer corroyé peut être fabriqué par réduction directe ou indirecte. Il a été fabriqué pour la première fois en Europe vers 1000 avant J.-C. par réduction directe, c'est-à-dire que le minerai de fer était réduit directement en fer (on parle alors de fer à la catalane) dans un four, puis converti en fer corroyé par forgeage. Ce procédé est demeuré en usage jusque vers le XV^{e} siècle, époque à laquelle un procédé de réduction indirecte, où on brûlait le carbone présent dans la fonte, a été mis au point. Ces deux procédés ont été utilisés du XV^{e} siècle jusqu'au début du XVIII^{e} siècle, lorsque le procédé direct a été plus ou moins abandonné.

Réduction directe : la réduction directe consistait en une étape unique — le minerai de fer broyé était mêlé avec du charbon de bois puis chauffé dans un four, ce qui faisait réagir le carbone avec les oxydes de fer présents dans le minerai et les réduisait en fer métallique, à savoir :

$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$$

Les fours à réduire pouvaient être simples (700–1000 °C) ou plus complexes (1100–1200 °C), mais dans un cas comme dans l'autre, ils ne suffisaient jamais à faire fondre le fer (dont le point de fusion est de 1538 °C). Les minerais de fer étaient plutôt réduits en une masse spongieuse de fer (appelée « éponge de fer ») mêlée avec du laitier composé d'oxyde de fer et de silicate de fer. Cette éponge de fer servait de matière première aux forgerons. Ils la réchauffaient dans la forge et la martelaient maintes fois avant de la chauffer de nouveau pour éliminer l'excès d'oxyde de fer et le laitier. Le martelage avait aussi pour effet de transformer l'éponge de fer poreuse en fer corroyé, un réseau ininterrompu de fer qui présente des inclusions linéaires de laitier d'apparence vitreuse. Ce sont ces résidus de laitier qui prêtaient au fer corroyé sa structure fibreuse, ou semblable à du bois, caractéristique.

Réduction indirecte (affinage) : contrairement à la réduction directe, la réduction indirecte se faisait en deux étapes. Dans un premier temps, le minerai de fer était fondu dans un haut fourneau, étape à laquelle les particules de fer nouvellement formées absorbaient suffisamment de carbone (environ 4 % massique) du combustible pour fondre et former la fonte brute (fonte). Dans un second temps, la fonte brute était affinée dans un four d'affinage (four servant à convertir la fonte en fer corroyé); on faisait ensuite refondre des petits morceaux de fonte brute et on les exposait à l'air pendant environ deux jours pour éliminer autant de carbone que possible. Il fallait atteindre des températures élevées, typiquement entre 1300 et 1350 °C, pour faire fondre le fer, températures que pouvait atteindre un four alimenté au charbon de bois avec apport d'air assuré par des soufflets.

Le carbone était peu à peu éliminé de la fonte brute (autrement dit, la fonte brute était décarbonisée) à mesure qu'il réagissait avec l'oxygène présent dans l'air et formait du monoxyde de carbone, qui s'échappait du métal en fusion sous forme gazeuse. Le monoxyde de carbone se consommait dans l'air, dans une flamme bleue, sous l'effet de son oxydation en dioxyde de carbone. À mesure que la teneur en carbone diminuait, le point de fusion du métal augmentait. Éventuellement, du fer pratiquement libre de carbone se séparait sous forme de conglomérat solide de métal additionné de laitier, produit semblable à celui résultant de la réduction directe. Cette masse pâteuse était alors retirée du four et forgée pour en éliminer la plupart du laitier et consolider le métal en fer corroyé.

Au début du processus, une partie du fer était oxydée en oxyde de fer(II) :

$$2Fe(s) + O_2(g) \rightarrow 2FeO(s)$$

L'oxyde de fer réagissait ensuite avec les éléments impurs présents dans l'alliage, comme le carbone, le manganèse, le silicium et le phosphore, et formait divers oxydes :

$$FeO(s) + Mn(s) \rightarrow Fe(s) + MnO(s)$$
$$2FeO(s) + Si(s) \rightarrow 2Fe(s) + SiO_2(s)$$
$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$$
$$5FeO(s) + 2P(s) \rightarrow 5Fe(s) + P_2O_5(s)$$

Ensuite, la silice réagissait avec les autres oxydes et formait divers silicates :

$$2MnO(s) + SiO_2(s) \rightarrow Mn_2SiO_4(s)$$
$$2FeO(s) + SiO_2(s) \rightarrow Fe_2SiO_4(s)$$
$$3FeO(s) + P_2O_5(s) \rightarrow Fe_3P_2O_8(s)$$

Ces silicates étaient éliminés dans le laitier.

Réduction indirecte (puddlage) : la production de fer corroyé a augmenté lorsque H. Cort a mis au point le procédé de puddlage en 1784. À cette époque, l'emploi du charbon de bois comme combustible avait accusé un recul et on produisait la fonte brute en faisant fondre le minerai de fer avec du coke. Cependant, la fonte brute ainsi produite contenait davantage d'impuretés (p. ex. phosphore) que la fonte brute obtenue avec du charbon de bois. À cause de ces fortes concentrations d'impuretés, le fer corroyé était très cassant et s'effritait dès qu'on tentait de le marteler. Le procédé de puddlage règle le problème car il consiste en une nouvelle méthode efficace de conversion de la fonte brute contaminée en fer corroyé. Le combustible se consommait dans un âtre distinct d'un four à réverbère et fournissait la chaleur requise pour faire fondre la fonte brute. (Un four à réverbère comporte une voûte qui renvoie la chaleur de sorte que le minerai n'est pas directement en contact avec le combustible; les premiers fours à réverbère ont été mis au point en 1612.) Le puddler se servait d'une longue perche en fer en forme de rame à une extrémité pour tourner et remuer la fonte en fusion et ainsi exposer le métal à l'air qui en éliminait progressivement le carbone. Le métal en fusion se transformait en une masse spongieuse blanche et chaude qui était ensuite retirée du four et laminée ou martelée pour en extraire la plupart du laitier. Le fer corroyé obtenu par réduction indirecte a servi à construire l'armature interne

de la statue de la Liberté à New York, qui a été inaugurée en 1886.

Sources : Barraclough (1991a, 1991b); Goodway (1990); Habashi (1999); Raymond (1984); Schubert (1958); Tylecote (1991).

ACIERS

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone titrant entre 1 et 3 % massique de carbone. Les premiers aciers étaient durs et résistants et ont servi à fabriquer divers objets dont des couteaux, des épées, des outils et des ressorts. L'acier est demeuré coûteux et sa production limitée jusqu'à la révolution industrielle. Les premières techniques de fabrication des aciers (sans fusion de l'alliage) donnaient des produits dans lesquels la distribution du carbone dans le fer était inégale. Le premier acier allié (acier-manganèse à forte teneur en carbone) a été préparé par R.F. Mushet en 1830. L. Guillet a lancé les aciers inoxydables au tournant du XX^{e} siècle après avoir étudié le fer allié au chrome, au nickel et à d'autres éléments.

Premières méthodes : on pratique la « carburation » ou « cémentation » délibérée du carbone, pour en rehausser la résistance, depuis environ 1200 avant J.-C. Diverses techniques ont été employées à cette fin, dont le réchauffage du fer corroyé sur du charbon de bois chauffé à blanc, ce qui permettait la diffusion du carbone présent dans le charbon de bois dans la couche superficielle du fer, procédé qui transformait celui-ci en acier. Le métal ainsi obtenu était plus tranchant que le fer corroyé. Le bord des outils pouvait ensuite être durci davantage par la trempe, après l'avoir chauffé dans du charbon de bois chaud — cette technique formait une mince pellicule dure d'acier sur le fer plus mou au centre de l'objet et finit par être désignée durcissement superficiel.

Cémentation (acier de cémentation) : la cémentation est un procédé de fabrication de petites quantités d'acier avec du fer corroyé qui a été breveté en Angleterre en 1614. La technique consistait à placer un mélange de pièces de fer corroyé et de morceaux de charbon de bois finement divisés dans des récipients clos, puis à les chauffer à haute température pendant plusieurs jours pour permettre de diffuser le carbone dans le fer et de former une couche superficielle dure en acier. Cependant, à mesure que le carbone se diffusait dans le fer, il réagissait avec les résidus d'oxyde de fer présents dans le laitier et formait du monoxyde de carbone gazeux, qui bouillonnait jusqu'à la surface, ce qui provoquait la formation de boursouflures à la surface du produit fini.

Méthode au creuset (acier fondu au creuset) : la méthode dite au creuset de fabrication de l'acier a été mise au point par B. Huntsman en 1740. Elle donnait un acier plus homogène que cela n'avait été le cas auparavant. Elle consistait à remplir des creusets en argile d'un mélange d'acier de cémentation et de flux; les creusets étaient ensuite couverts et placés dans un four alimenté au coke (~1550 °C). Comme cette température suffisait à faire fondre le mélange, la technique donnait un acier dans lequel le carbone était uniformément distribué dans le fer. Le métal en fusion était ensuite coulé dans des moules étroits et le produit ainsi obtenu était appelé acier fondu au creuset.

Procédé de Bessemer : cette technique a été lancée par H. Bessemer en 1856. En ayant recours à des températures élevées et à un apport contrôlé d'air sous le fer en fusion, assuré par un convertisseur, Bessemer parvint à éliminer rapidement le carbone de la fonte brute. Les convertisseurs de Bessemer ressemblaient à d'énormes bétonnières; il était possible de les incliner pour y verser la fonte brute en fusion, puis de les redresser pour permettre l'entrée d'air par des trous pratiqués dans leur base. Une fois le carbone éliminé, le métal encore en fusion était vidé dans un autre récipient dans lequel on ajoutait d'autres éléments (p. ex. carbone, manganèse) pour éliminer les oxydes résiduels et donner à l'acier la composition voulue. L'avènement du procédé de Bessemer a signalé le début de la production de l'acier en grande quantité, à un coût économique.

Four Martin ou four à sole : cette technique, lancée en 1861, consiste à chauffer la fonte brute dans un four à sole alimenté avec un combustible, ce qui permet d'éliminer en même temps le carbone et les oxydes de fer.

Procédé d'oxygénation : le procédé d'oxygénation pour la fabrication de l'acier fait emploi d'oxygène pur pour raffiner la fonte brute en fusion. Cette technique est employée pour fabriquer l'acier moderne depuis environ 1970.

Sources : Barraclough (1991b); Habashi (1999); Lambert (1997); Maddin *et al.* (1977); Paxton (1997); Raymond (1984); Schubert (1958); Street et Alexander (1995); Tylecote (1991).

FONTE

Des découvertes archéologiques ont révélé que la fabrication de la fonte se pratiquait en Chine dès le III^{e} siècle avant J.-C. Cependant, ce n'est pas avant

l'invention des hauts fourneaux (dont le plus ancien, actionné à l'eau, est entré en fonction en Italie en 1463) que la production industrielle de la fonte a débuté en Europe. Une évolution rapide des fourneaux et des techniques de production du fer ont suivi la révolution industrielle (~1750 à ~1850).

Haut fourneau : dans un haut fourneau, un courant d'air est pulsé sur la partie inférieure d'une charge (un mélange de minerai de fer, de combustible et de flux) par des conduites appelées tuyères. Ce courant d'air violent permet au combustible de brûler à plus haute température. La combustion du carbone s'accompagne de la formation de monoxyde de carbone qui ramène à l'état métallique l'oxyde de fer et les autres oxydes métalliques présents dans le minerai. Par exemple,

$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Comme les particules de fer nouvellement formées sont en contact avec le carbone excédentaire, le fer chaud en absorbe une partie. Éventuellement, quand la quantité de carbone absorbée suffit à former du métal en fusion, celui-ci s'accumule dans le bas du fourneau. [Le fer titrant 4,27 % massique de carbone fond à 1153 °C, soit à une température nettement plus basse que la température de fusion du fer pur (1538 °C).] Le métal en fusion est coulé en blocs ou en petites barres reliés par des canaux (la fonte brute) ou dans des moules de la forme voulue (la fonte).

À ses débuts, la production de fonte dans les hauts fourneaux entraînait des pertes secondaires importantes parce que bon nombre des composés de fer présents dans le minerai se combinaient à la silice de la gangue au lieu d'être convertis en métal. Cependant, on finit par constater qu'en ajoutant de la chaux au contenu du fourneau, celle-ci se combinait avec les minéraux de gangue et formait du laitier en fusion, ce qui libérait les composés de fer pour qu'ils soient convertis en métal. Le laitier en fusion nouvellement formé, plus léger que le fer en fusion, pouvait être écoulé séparément.

Lorsque l'Angleterre a connu une pénurie de bois au début du XVII^{e} siècle, il devint nécessaire de faire fondre le minerai de fer avec du charbon plutôt que du charbon de bois. Toutefois, les premières tentatives échouèrent parce que le soufre dans le charbon contaminait le fer. Le problème a été résolu en 1709 par A. Darby. En effet, en convertissant le charbon en coke avant de le mêler avec le minerai de fer dans un haut fourneau, Darby parvint le premier à produire une fonte brute de bonne qualité avec un combustible à base de charbon plutôt que de bois. Toutefois, la fonte brute fondue au coke contenait plus d'impuretés que celle fondue au charbon de bois et était donc plus difficile à affiner.

Sources : Barraclough (1991a); Raymond (1984); Schubert (1958); Tylecote (1991).

9 LE PLOMB (Pb)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Pb^{2+} (plombeux) Pb^{4+} (plombique)	207,19	11,35	327	1749	$28,9 \times 10^{-6}$	L50001–L59999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le plomb est le plus lourd des métaux communs. De couleur gris bleuâtre, il est non magnétique, très mou (on l'égratigne sans difficulté avec l'ongle, ce qui rend d'ailleurs la surface du plomb difficile à nettoyer par des moyens mécaniques sans l'endommager) et assez résistant à la corrosion. Son point de fusion est bas, son point d'ébullition est élevé et il est suffisamment souple pour tolérer de petits mouvements. Une caractéristique distingue le plomb des autres métaux : le fait qu'une surface de plomb fraîchement exposée laisse une marque noire quand on la frotte sur une feuille de papier blanc. (Les premiers crayons étaient fabriqués avec de la plombagine, minéral que l'on pensait être une forme de plomb, mais qui plus tard a été identifié comme étant du graphite, soit une forme de carbone.) Le plomb se combine facilement avec une foule d'autres métaux pour obtenir des alliages de plomb dont le point de fusion est bas et qui se prêtent à être coulés.

Pour plus d'information sur le plomb, voir les sites Web de la Lead Development Association International (www.ldaint.org) et de la Lead Industries Association (www.leadinfo.com).

Sources : Gayle et Look (1992); Goodwin (2000); Prengaman (1995).

ORIGINE

On trouve rarement le plomb à l'état métallique (natif), mais il est facilement extrait de minéraux comme la galène, la cérusite et l'anglésite. Autrefois, le plomb provenait principalement de mines en Grèce, en Espagne et en Grande-Bretagne. De nos jours, il provient principalement de l'Australie, des États-Unis, du Canada et de la Chine. Au Canada, des minerais de plomb et de zinc ont été découverts pour la première fois (en Colombie-Britannique) dans les années 1820 et, dès 1900, on produisait du plomb à partir de minerai extrait de la mine Sullivan, non loin de Kimberley (C.-B.).

Sources : Lambert (1997); Street et Alexander (1995); Willies (1991).

EMPLOI

Le plomb compte parmi les métaux les plus anciens et il est exploité d'une foule de façons depuis bien avant 3000 avant J.-C. Les Romains s'en servaient pour fabriquer des conduites d'eau. Il a aussi été employé comme revêtement de toiture, en dépit du fait qu'en raison de son poids, les toits en pente raide sont susceptibles de fluage (déformation lente sous l'effet de la gravité) et que les feuilles de plomb risquent de déchirer quand elles sont exposées à des variations de température extrêmes. Le plomb coulé a beaucoup été utilisé pour fabriquer des ornements de jardin en Angleterre à la fin du XVII^{e} et au XVIII^{e} siècles; il était même parfois doré. On retrouve aussi le plomb dans les statues, les fontaines, les objets décoratifs et pratiques (p. ex. soldats de plomb, pièces de monnaie, jetons, sceaux, médailles, jouets, accessoires de maquettes de bateaux, bijoux), les caractères d'imprimerie, les textiles chargés ou colorés avec des composés à base de plomb, les vitraux (qui présentent des baguettes de plomb), les poids (utilisés en restauration et qui contiennent de la grenaille de plomb) et l'alliage d'étain *pewter*. Le plomb, les alliages de plomb et d'étain et le plomb étamé sont entrés dans la composition de bon nombre des premiers tubes de métal souples (p. ex. qui servaient pour le dentifrice ou les peintures). De nos jours, parce que le plomb menace l'environnement, on lui substitue parfois d'autres métaux. Les principales utilisations actuelles des alliages de plomb incluent les accumulateurs au plomb, les munitions et les matériaux de construction (p. ex. toitures, brasures).

Sources : Ashurst et Ashurst (1988a, 1988b); Gayle et Look (1992); Naylor (1983); Vogel et Achilles (1993); Zahner (1995a).

PIGMENTS

Maints composés de plomb sont très colorés [p. ex. le blanc de plomb (hydrocérusite), le rouge de plomb (minium), le jaune de plomb (massicot) et le gris de plomb (galène)] et ont été employés comme pigments dans les peintures. Les bâtiments historiques et les machines industrielles anciennes sont souvent couverts de peintures qui contiennent des pigments de plomb (p. ex. rouge, blanc, jaune ou gris de plomb); de même, bien des peintures anciennes comportent une couche de préparation de blanc de plomb.

Blanc de plomb : le blanc de plomb (céruse) est considéré comme le plus important de tous les pigments de plomb. Utilisé depuis la fin de l'époque classique, il était jusqu'à récemment l'un des principaux pigments blancs utilisés pour les peintures de chevalet. (Entre 1950 et la fin des années 1970, l'emploi de pigments contenant du plomb dans les peintures a accusé un net recul. En 1976, le Canada a adopté une loi limitant à 0,5 % massique de la couche de peinture sèche la teneur en plomb des peintures en vente libre.) Le pigment de blanc de plomb pur est un carbonate et hydroxyde de plomb (ou carbonate basique de plomb) qui, à l'état naturel, est le minéral hydrocérusite. Au fil des années, divers procédés ont été utilisés pour fabriquer le blanc de plomb. Jusqu'au XIX^{e} siècle, c'est principalement le procédé hollandais qui servait à fabriquer le blanc de plomb classique : des pots contenant des lames de plomb et de l'acide acétique étaient empilés dans des loges où circulait du dioxyde de carbone produit par la fermentation de l'écorce (ou du fumier). Plus récemment, d'autres méthodes ont été utilisées pour accélérer les réactions qui aboutissent à la formation du blanc de plomb. Lorsque le blanc de plomb est obtenu au moyen de ces divers procédés (qui sont relativement non contrôlés), il peut contenir d'autres carbonates de plomb (dans la mesure où le carbonate qui précipite dépend du pH immédiat).

Sources : Dunn (1975); Fitzhugh (1986); Gettens et Stout (1966); Gettens *et al.* (1967); Greninger *et al.* (197-); Keisch (1971); Kühn (1968); Olby (1966); Shoesmith *et al.* (1988); Wainwright *et al.* (1986).

SICCATIFS

Les savons de plomb (c.-à-d. sels de plomb provenant d'acides gras), comme le stéarate de plomb et l'oléate de plomb, sont souvent utilisés comme siccatifs dans les peintures (parce qu'ils sont relativement solubles dans l'huile, ce qui donne lieu à une abondance d'ions plomb qui catalysent pendant le séchage). D'autres composés de plomb, comme les monoxydes de plomb, ont aussi été utilisés comme siccatifs; ils réagissent avec des traces d'acides gras libres (p. ex. acide linoléique) présentes dans une huile pour former des savons oléosolubles (p. ex. linoléate de plomb).

Sources : Carr *et al.* (1995); Gettens et Stout (1966); Greninger *et al.* (197-); Landau (1993); Wicks (1993).

ALLIAGES ET PLACAGE

ALLIAGES D'ÉTAIN ET D'ANTIMOINE

Les alliages d'étain et d'antimoine, qui typiquement titrent jusqu'à 11 % massique d'antimoine, sont les plus communément utilisés des alliages de plomb modernes. Le mélange de plomb et d'antimoine dont le point de fusion est le plus bas (eutectique) contient 11 % massique d'antimoine et fond à 252 °C. Ces alliages servent dans les accumulateurs au plomb, la grenaille de plomb et les gaines de câbles.

Alliages d'imprimerie : la technique d'imprimerie fondée sur les caractères de plomb a été perfectionnée en Allemagne au milieu des années 1450 par J. Gutenberg, qui est responsable de l'impression du premier grand volume de l'Europe, soit la Bible de Gutenberg. Depuis cette époque, les graveurs se sont servis d'alliages de plomb dont le point de fusion est bas (dits alliages d'imprimerie) pour mouler des caractères. Le moulage des caractères d'imprimerie se fait en versant un métal en fusion dans une coquille métallique (moulage sous pression) pour obtenir les lettres, chiffres et symboles qui permettent de composer et d'imprimer un texte. Les caractères d'imprimerie modernes sont formés de plomb allié avec 10–25 % massique d'antimoine et 3–14 % massique d'étain. En changeant la teneur en étain et en antimoine, on obtient des caractères qui sont mieux adaptés à divers procédés d'imprimerie. Le métal utilisé dans le linotype, par exemple, titre 86 % massique de plomb, 11 % massique d'antimoine et 3 % massique d'étain et fond à environ 247 °C.

Sources : Gaver (1997); Prengaman (1995).

ALLIAGES DE PLOMB ET D'ÉTAIN

Le plomb et l'étain ne sont pas aisément solubles l'un dans l'autre à température ambiante, comme le montre le diagramme de phases des alliages de plomb et d'étain présenté à la figure 9.1. Quand ces

deux métaux sont fondus ensemble puis refroidis, le solide obtenu consiste en deux phases — l'une riche en étain et l'autre riche en plomb. Le mélange eutectique de plomb et d'étain titre 61,9 % massique d'étain et 38,1 % massique de plomb et fond à 183 °C. Traditionnellement, ces alliages de plomb et d'étain ont été utilisés comme brasures et comme matériau de placage appelé terne. Les alliages riches en plomb sont généralement plus susceptibles de corrosion que ceux qui sont riches en étain.

Source : ASM International (1992).

Alliage d'étain pewter : l'un des usages les plus courants des alliages de plomb et d'étain est la fabrication de *pewter*. Pour en savoir plus sur cet alliage d'étain, voir le chapitre 12, « L'étain ».

Brasure : il est possible de joindre des pièces métalliques en les brasant avec un alliage dont le point de fusion est inférieur à celui des métaux présents. La plupart des alliages qui servent de brasures dont le point de fusion est bas (c.-à-d. des alliages qui fondent à moins de 450 °C) sont des mélanges de plomb et d'étain, quoiqu'ils peuvent aussi contenir de faibles quantités d'autres éléments (p. ex. bismuth, cadmium, argent et antimoine). L'étain que contient l'alliage réagit avec les métaux à réunir et forme une liaison métallurgique. Les joints de brasage sont relativement faibles parce qu'il n'y a pas de diffusion poussée entre la brasure et le métal de base. Dans une certaine mesure, plus le dépôt de brasure est mince, plus le joint est solide. La faible tension superficielle de l'étain que contient la brasure facilite le mouillage des métaux à joindre. Des exemples de brasures de plomb et d'étain sont fournis dans le tableau 9.1.

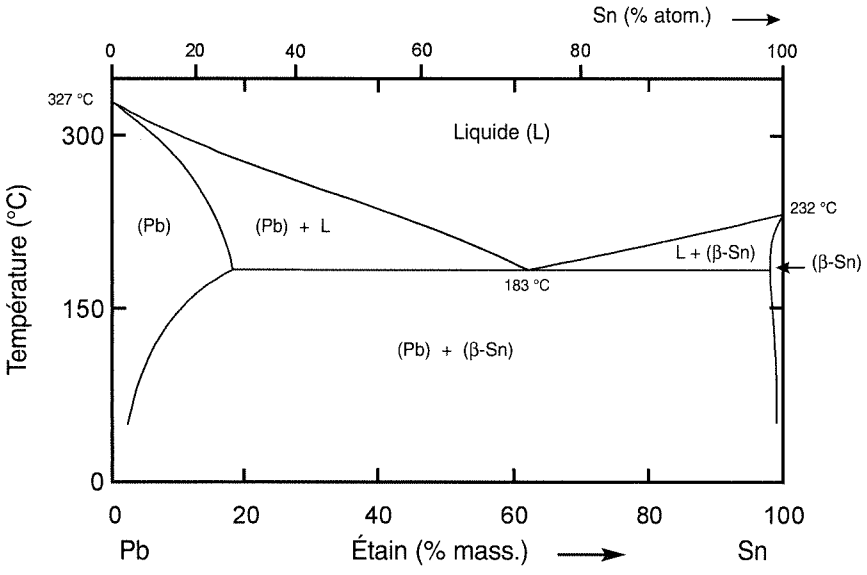

Figure 9.1. Diagramme de la phase d'équilibre du plomb et de l'étain. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et celle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

Les installations de plomberie sont souvent brasées avec des alliages de plomb et d'étain comme le L54915 et le L55030. Les intervalles de fusion de ces brasures sont vastes, ce qui permet de travailler et de positionner les joints à mesure que la brasure durcit. Dans le cas des installations de plomberie qui sont en contact avec l'eau potable, on recommande désormais d'utiliser des brasures qui ne contiennent pas de plomb, comme la brasure d'étain et d'antimoine (numéro UNS L13950 : 95 % massique d'étain, 5 % massique d'antimoine, fond à 233–240 °C) et la brasure d'étain et d'argent (numéro UNS L13960 : 95 % massique d'étain, 5 % massique d'argent, fond à 221–245 °C).

Pendant le brasage, on se sert d'un flux pour éliminer les oxydes superficiels qui demeurent et ainsi prévenir l'oxydation du métal sous l'effet de la chaleur et réduire la tension superficielle de la brasure fondue. La plupart des flux inorganiques consistent en un mélange d'un sel (p. ex. chlorure de zinc, chlorure stanneux ou chlorure d'ammonium) et d'un acide (p. ex. acide chlorhydrique) et ils doivent être enlevés une fois le brasage terminé pour prévenir la corrosion subséquente du métal.

TABLEAU 9.1. BRASURES DE PLOMB ET D'ÉTAIN

Plomb (% mass.)	Étain (% mass.)	Intervalle de fusion (°C)	Numéro UNS	Emplois
95	5	270–312	L54320	placage et brasage de métaux
80	20	183–277	L54710	remplissage des joints dans les carrosseries de voitures
65	35	183–247	L54850	utilisation générale
60	40	183–238	L54915	métal d'apport pour braser le plomb par méthode de l'essuyage
50	50	183–216	L55030	plomberie générale

Il est aussi possible de joindre des pièces de plomb par soudage au plomb. Ce procédé ne fait pas intervenir de brasure ou de flux; il suffit de chauffer les bords des pièces de plomb jusqu'à ce que la fonte ponctuelle permette de former un joint continu.

Sources : Avery (1988); Maryon (1971); Prengaman (1995); Rabinkin (1997); Waite (1992).

ALLIAGES À FAIBLE POINT DE FUSION

Les alliages qui fondent à température relativement basse (47–174 °C) sont appelés alliages à faible point de fusion ou alliages fusibles. Ils contiennent habituellement d'importantes quantités de bismuth et de moindres quantités de plomb, d'étain, de cadmium ou d'indium. Ainsi, un alliage qui titre 50 % massique de bismuth, 27 % massique de plomb, 13 % massique d'étain et 10 % massique de cadmium fond à 70 °C. Les alliages à faible point de fusion connaissent une foule d'utilisations diverses, p. ex. fusibles, systèmes d'arrosage automatique et applications de cintrage de tuyaux.

Source : ASTM (2001).

CUIVRE PLOMBÉ

Le cuivre plombé a été mis au point et son usage s'est répandu entre 1900 et la Première Guerre mondiale. Il a été inventé comme métal pour les toitures et solins ayant l'apparence et la résistance à la corrosion du plomb, mais dont le poids est nettement moindre. Le placage de plomb est habituellement appliqué par immersion à chaud, quoiqu'il puisse aussi être appliqué par pulvérisation ou électrodéposition. L'alliage servant à l'immersion à chaud est un alliage de plomb et d'étain titrant environ 4 % massique d'étain. L'étain donne une bonne adhérence entre le placage et le cuivre.

Sources : Gayle et Look (1992); Prengaman (1995); Zahner (1995b).

MÉTAUX TERNES

On couvre parfois les métaux avec des alliages de plomb et d'étain pour obtenir un fini gris mat. Ces placages sont dits « ternes ».

Fer terne (tôle plombée) : la tôle plombée consiste en une feuille de fer recouverte d'un alliage de plomb et d'étain titrant au moins 5 % massique d'étain. Elle a d'abord été fabriquée vers 1720 au Pays-de-Galles; les premières variétés consistaient en du fer étamé que l'on trempait dans du plomb en fusion. En général, ce type de tôle plombée servait pour les toitures et était habituellement peint pour rehausser la protection contre la corrosion.

Habituellement, l'alliage de plomb et d'étain qui forme la tôle plombée titre 80 à 85 % massique de plomb et 15 à 20 % massique d'étain (quoique le titre d'étain peut varier de 5 à 50 % massique) et il est généralement appliqué par immersion à chaud. L'étain présent dans l'alliage réagit avec le fer et forme des composés intermétalliques qui assurent l'adhésion solide du placage sur le fer. La tôle plombée moderne peut aussi être obtenue par électrodéposition.

Sources : Gayle et Look (1992); Prengaman (1995); Zahner (1995b).

Acier inoxydable terne : l'acier inoxydable terne a été lancé dans les années 1960 à titre de matériau de placage de toiture. De couleur gris argenté, il n'est pas nécessaire de le peindre pour faire obstacle à la corrosion. Cet acier inoxydable est habituellement de type S30400 ou S31600.

Source : Zahner (1995b).

Cuivre terne : le cuivre peut aussi être plaqué d'un alliage de plomb et d'étain par immersion à chaud. On a récemment relevé la présence de cuivre terne sur le toit de la bibliothèque du Parlement, à Ottawa.

Source : Cser *et al.* (2000).

PLOMB DORÉ

Le plomb utilisé en plein air a parfois été doré, habituellement par dorure à l'huile. Bon nombre des sculptures de plomb qui agrémentent les jardins de Versailles (construit dans les années 1680), en France, étaient dorées à l'origine, quoique cette dorure a aujourd'hui disparu. Il y avait aussi une statue équestre dorée du roi George III à New York (dévoilée dans les années 1770) qui a été renversée en 1776, démontée et dont le plomb servi à fabriquer des munitions. Dans les années 1990, la statue en plomb doré du roi George II à Jersey (R.-U.) (dévoilée en 1751) et le plomb doré du Albert Memorial de Londres (dévoilé en 1876) ont tous deux fait l'objet de restaurations.

Sources : Glass (2001); Wilson (2001).

PLOMB ARGENTÉ

L'argent peut être déposé sur le plomb par électrolyse. Le cas échéant, les pièces sont habituellement

frappées du poinçon « EP lead » (plomb plaqué argent). Pour plus d'information sur l'argenture voir le chapitre 11, « L'argent ».

CORROSION

Le plomb est habituellement résistant à la corrosion. Quand celle-ci survient, ses produits contiennent généralement du plomb sous forme de Pb^{2+}, quoique celui-ci soit aussi présent dans certains oxydes de plomb sous forme de Pb^{4+}. Certains minéraux et composés de plomb qui sont mentionnés dans le présent chapitre sont énumérés dans le tableau 9.2.

Sources : Carr *et al.* (1995); Greninger *et al.* (197-).

CHIMIE DES SOLUTIONS

Les états d'oxydation de +2 (Pb^{2+}) et de +4 (Pb^{4+}) sont les principaux états d'oxydation du plomb. Quand le plomb se corrode, ce qui peut survenir quand il est exposé à de l'air humide ou à une solution aqueuse, les demi-réactions anodique et cathodique initiales s'expriment ainsi :

Demi-réaction anodique : $Pb(s) \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Réaction nette : $Pb(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Pb^{2+} + 2OH^-$

Le plomb ne se corrode pas en présence d'eau pure (c.-à-d. qui ne contient pas de sels dissous) si l'eau ne contient pas de gaz. Par conséquent, les restaurateurs peuvent minimiser le risque de corrosion en se servant d'eau distillée préalablement bouillie (pour éliminer les gaz éventuellement présents) pour rincer les objets en plomb qui ont fait l'objet d'un traitement chimique. Par contre, le plomb se corrode systématiquement dans l'eau pure s'il s'y trouve aussi de l'oxygène gazeux.

La vitesse de corrosion du plomb en solution aqueuse dépend de la composition de la solution (c.-à-d. gaz dissous, sels dissous, pH) ainsi que de la solubilité et de l'adhésion des produits de corrosion qui résultent. La résistance généralement bonne du plomb à la corrosion est attribuable au fait que la plupart de ses produits de corrosion ne sont que légèrement solubles ou insolubles et forment habituellement des couches protectrices adhérentes. Cependant, quand le plomb est exposé à de l'eau propre (p. ex. eau distillée, eaux douces) qui contient des gaz dissous, la teneur en sels dissous ne suffit pas à permettre la formation d'une couche de corrosion protectrice. Par conséquent, le plomb est susceptible de corrosion dans l'eau propre.

La présence de divers gaz et sels dissous peut provoquer la formation d'une gamme de produits de corrosion insolubles. Par exemple, en présence

TABLEAU 9.2. MINÉRAUX DE PLOMB ET COMPOSÉS

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
oxyde de plomb(II)	litharge	α-PbO	rouge
oxyde de plomb(II)	massicot	β-PbO	jaune
oxyde de plomb(II,IV)	minium	Pb_3O_4	rouge vif
oxyde de plomb(IV)	plattnérite	PbO_2	gris foncé
sulfure de plomb(II)	galène	PbS	noir
sulfite de plomb(II)	scotlandite	$PbSO_3$	blanc
sulfate de plomb(II)	anglésite	$PbSO_4$	blanc
carbonate de plomb(II)	cérusite	$PbCO_3$	blanc
carbonate et hydroxyde de plomb(II)	hydrocérusite	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	blanc
carbonate, hydroxyde et oxyde de plomb(II)	plumbonacrite	$Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$	blanc
chlorure de plomb(II)	cotunnite	$PbCl_2$	blanc
chlorure et hydroxyde de plomb(II)	laurionite	PbClOH	blanc
carbonate et chlorure de plomb(II)	phosgénite	$Pb_3CO_3Cl_2$	blanc
chlorure et phosphate de plomb(II)	pyromorphite	$Pb_5Cl(PO_4)_3$	jaune
acétate de plomb(II)	—	$Pb(CH_3CO_2)_2$	blanc
formiate de plomb(II)	—	$Pb(HCO_2)_2$	blanc

NOTE : Les carbonates et hydroxydes de plomb étaient auparavant appelés carbonates basiques de plomb.

d'oxygène et de dioxyde de carbone dissous, les produits de corrosion contenant du carbonate de plomb forment les produits suivants, selon le pH de la solution : de la cérusite quand le pH <11; de l'hydrocérusite quand le pH 11–13 et de la plumbonacrite quand le pH >13. Le plomb se corrode dans des solutions qui contiennent des ions sulfate (p. ex. eau de mer, sulfate de sodium), le sulfate de plomb précipite et forme une couche protectrice sur le plomb. Cette réaction permet aux restaurateurs de ralentir la vitesse de corrosion des objets en plomb qui font l'objet d'un traitement; en effet, en ajoutant du sulfate de sodium ou de l'acide sulfurique dissous à l'eau de rinçage, ils peuvent amorcer la formation d'une couche protectrice formée de sulfate de plomb insoluble.

Le plomb est un métal amphotère et est donc susceptible de corrosion accélérée dans un milieu acide ou alcalin. Par exemple, les monoxydes qui se forment quand le plomb est exposé à de l'eau propre sont légèrement solubles dans l'eau pure, mais deviennent de plus en plus solubles en milieux acides et alcalins, ce qui augmente la vitesse de corrosion dans les deux cas. Le plomb est susceptible de corrosion marquée quand il est exposé à des solutions aqueuses dont le pH <5 (acides) ou >10 (alcalines). De plus, le plomb est soluble dans l'acide nitrique et l'acide acétique (acide éthanoïque) en raison de la forte solubilité du nitrate de plomb et de l'acétate de plomb (éthanoate de plomb).

Sources : Carr *et al.* (1995); Graedel (1994); Greninger et al. (197-); North (1987); Shoesmith *et al.* (1988).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Quand le plomb est exposé à de l'air intérieur propre, une fine couche de monoxydes de plomb (p. ex. litharge, massicot) se forme à sa surface. [Il faut noter que dans certains textes le terme « litharge » a deux significations : il désigne spécifiquement le monoxyde de plomb rouge (α-PbO) ou collectivement les monoxydes de plomb qui peuvent exister en deux polymorphes (α-PbO et β-PbO).] La forme tétragonale rouge (α-PbO) est stable jusqu'à 489 °C et la forme orthorhombique jaune (β-PbO) est stable au-dessus de 489 °C (quand elles sont étudiées sous forme de composés purs). Par contre, la forme jaune présente à haute température peut exister à température ambiante, sous forme de produit de corrosion, si des impuretés en ont stabilisé la structure.

Avec le temps, la composition de la couche d'oxyde naturelle change de sorte que certains des oxydes de plomb, ou tous, réagissent avec l'humidité et que le dioxyde de carbone gazeux présent dans l'atmosphère qui est adsorbé forme des composés de plomb insolubles et fortement adhérents comme du carbonate de plomb, et du carbonate et hydroxyde de plomb (hydrocérusite). À cause de la formation de cette patine, les objets en plomb anciens noircissent avec le temps.

Les produits de corrosion du plomb sont généralement insolubles, de sorte que les alliages de plomb et leurs couches de corrosion sont habituellement stables sur le plan chimique dans un milieu intérieur. En revanche, un objet en plomb est susceptible de corrosion active en cas de fortes concentrations d'acides organiques volatils dans le milieu intérieur.

Sources : Abel (1973); Graedel (1994); Green (1989); Greninger *et al.* (197-); Tétreault *et al.* (1998).

Corrosion active : les objets de plomb sont susceptibles de corrosion grave (active) en cas d'exposition à un milieu contaminé par des acides organiques volatils comme l'acide acétique (vinaigre) et l'acide formique (méthanoïque). La corrosion est attribuable à la formation de sels de plomb solubles (p. ex. acétate de plomb, formiate de plomb); les objets de plomb continuent de se corroder tant qu'ils demeurent dans un milieu où les concentrations en acides organiques volatils et où le taux d'humidité suffisent à amorcer la formation de ces sels. Habituellement, à l'intérieur, le bois est source de tels polluants (particulièrement le chêne et le cèdre) de même que les produits dérivés de bois, les peintures à l'huile, certaines peintures émulsions et certains adhésifs — tous ces produits dégagent des acides organiques volatils à mesure qu'ils sèchent ou vieillissent. Quand les vitrines d'exposition ou les armoires de mise en réserve sont fabriquées avec des matériaux dont émanent de tels acides organiques volatils, il peut s'accumuler en leur intérieur (espace fermé) de fortes concentrations d'acides qui peuvent alors corroder les métaux, et particulièrement le plomb, qui se trouvent dans cet espace.

La corrosion active du plomb est généralement caractérisée par des dépôts superficiels d'une poudre blanche (voir la figure 9.2). Ces dépôts poudreux sont souvent légèrement adhérents et peuvent être volumineux. Les collectionneurs de jouets et de soldats de plomb emploient le terme « maladie du plomb » ou « pourriture du plomb » pour désigner cette corrosion. Les produits de corrosion blancs peuvent couvrir toute la surface de l'objet ou se manifester uniquement en quelques points. À mesure que la corrosion progresse, l'objet peut se transformer en une masse blanche. Si la surface est peinte (p. ex. dans le cas des soldats

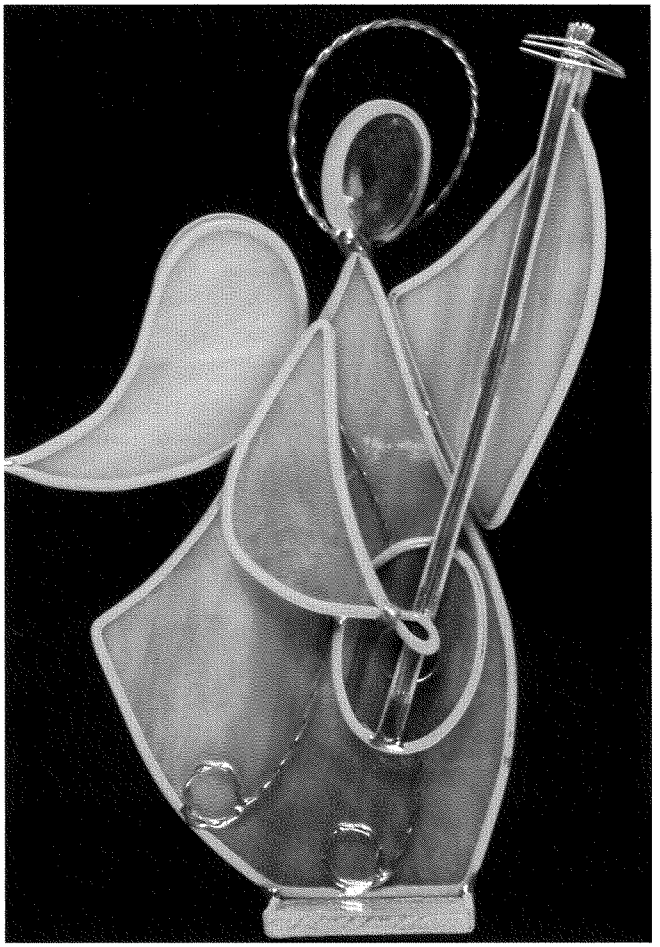

Figure 9.2. Cet ange créé avec la technique du vitrail a été entreposé dans un meuble en bois fermé; les baguettes de plomb dans lesquelles le verre est serti souffrent de corrosion active et ont blanchi.

de plomb), la dilatation des produits de corrosion peut soulever la peinture.

L'analyse des produits de corrosion active du plomb a révélé la présence d'hydrocérusite, principalement, et parfois de plumbonacrite; on a aussi noté la présence de formiate de plomb (méthanoate de plomb) sur certains objets de plomb et sur des alliages de cuivre plombés. (La solubilité du plomb dans les alliages de cuivre est négligeable de sorte que dans les alliages de cuivre, le plomb est normalement présent dans des globules distincts.)

Si les objets sont retirés du milieu pollué et placé dans un milieu « propre », les résidus d'acides organiques volatils présents à la surface du plomb s'évaporent, selon toute vraisemblance. La corrosion active est alors stoppée tant que la circulation d'air est suffisante pour diluer les acides organiques évaporés de sorte que leur concentration reste inférieure à celle nécessaire pour amorcer la corrosion.

Sources : Bradley et Thickett (1999); Goodwin (2000); Green (1989); Tétreault (1999, 2003); Tétreault *et al.* (1998); Thickett *et al.* (1998).

Acide acétique : on pense que le plomb fait l'objet du cycle de corrosion exposé ci-dessous, à condition d'un taux d'humidité et d'une teneur en acide acétique (CH_3CO_2H) suffisants :

$$3Pb(s) + 6H^+ + 6CH_3CO_2^- + 1^1/_2O_2(g) \rightarrow 3Pb^{2+} + 6CH_3CO_2^- + 3H_2O$$

$$3Pb^{2+} + 6CH_3CO_2^- + 4H_2O + 2CO_2(g) \rightarrow Pb_3(CO_3)_2(OH)_2(s) + 6H^+ + 6CH_3CO_2^-$$

À mesure que le plomb se corrode, l'acétate de plomb soluble se forme. Les ions plomb diffusent en s'éloignant de la surface du métal et réagissent avec le dioxyde de carbone gazeux dissous pour précipiter et former du carbonate et hydroxyde de plomb insoluble. Le carbonate et hydroxyde de plomb forme une poudre blanche non adhérente et non superficielle, et n'a pas de propriété protectrice. Les ions acétate ($CH_3CO_2^-$) demeurent dans la couche de corrosion et continuent d'activer la corrosion du métal. Le plomb titrant environ plus de 1 % massique d'étain est plus résistant à ce type de corrosion que le plomb plus pur (>99 % massique). Un exemple de la résistance d'une brasure de plomb et d'étain à ce type de corrosion est présenté à la figure 9.3.

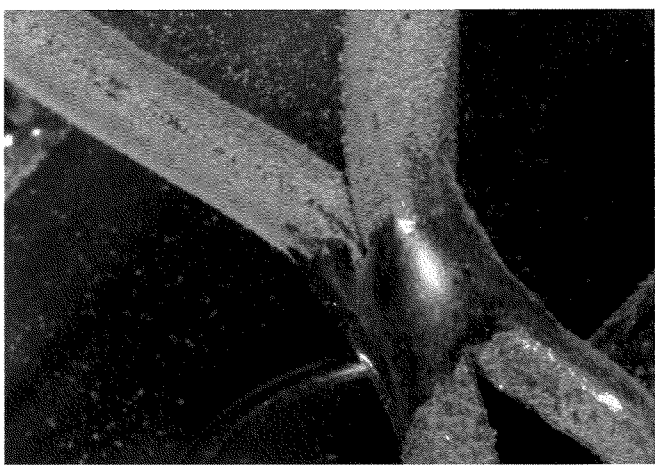

Figure 9.3. Gros plan d'un joint de brasage tendre sur l'ange présenté à la figure 9.2; on remarque que la brasure ne présente pas de signe de corrosion. Il s'agit probablement d'un alliage de plomb et d'étain dont la teneur en étain est suffisante pour le rendre plus résistant à la corrosion active que les baguettes de plomb voisines. [Voir planche en couleur p. 94.]

Les données avancées par Thickett *et al.* (1998), Tétreault *et al.* (1998) et Bradley et Thickett (1999) suggèrent que le plomb ne fait pas l'objet d'une corrosion active tant que la concentration d'acide acétique reste inférieure à environ 0,16 parties par million (ppm) (c.-à-d. 0,400 mg m^{-3}, 400 µg m^{-3}). Cependant, Thickett *et al.* (1998) ont observé la corrosion active du plomb à une concentration d'acide acétique de 0,5 ppm, avec un taux d'humidité relative de 50 %. Dans la mesure où l'odorat humain ne détecte pas l'acide acétique à des concentrations inférieures à environ 1 ppm, lorsqu'une odeur de vinaigre est perceptible, c'est signe que la concentration d'acide acétique est suffisamment élevée pour que les objets en plomb soient menacés de corrosion.

Sources : Bradley et Thickett (1999); Gottlieb *et al.* (1993); Green (1989); Heath et Martin (1988); Ruth (1986); Tennent *et al.* (1993); Tétreault *et al.* (1998); Thickett *et al.* (1998).

Acide formique : le plomb réagit avec l'acide formique (HCO_2H) et forme du formiate de plomb (méthanoate de plomb), composé dont la présence a été repérée dans les produits de corrosion présents sur certains objets en plomb (voir, par exemple, le formiate de plomb qui s'est formé sur le soldat de plomb présenté aux figures 9.4 et 9.5). On pense que le formaldéhyde intervient dans ce procédé (voire son oxydation éventuelle donnant de l'acide formique), mais le mécanisme exact reste méconnu.

Sources : Gottlieb *et al.* (1993); Greninger *et al.* (197-); Grzywacz et Tennent (1994); Heath et Martin (1988); Leveque (1986); Oddy et Bradley (1993); Tennent *et al.* (1993); Thickett *et al.* (1998).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

À l'extérieur, le plomb sert pour les toitures, les sculptures, le lettrage sur pierre, comme cale entre les pierres et comme coulis pour fixer des barres de fer dans des ouvrages de maçonnerie. Exposé aux éléments, le plomb se corrode habituellement jusqu'à formation d'une couche adhérente de composés de plomb insolubles qui dès lors protège la surface.

Lorsque le plomb est d'abord exposé aux éléments, il se forme à sa surface une fine couche d'oxydes de plomb (principalement formée de massicot jaune, mais aussi de litharge). Avec le temps, le dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau présente à la surface du plomb réagit avec les oxydes de plomb et forme des composés de carbonate (principalement de l'hydrocérusite, mais parfois aussi de la cérusite).

Figure 9.4. Particules de formiate de plomb se formant sur un soldat de plomb (Musée royal de l'Ontario 991.246.187.13). Photographie par Brian Boyle, Musée royal de l'Ontario ©MRO. [Voir planche en couleur p. 94.]

Figure 9.5. Photographie détaillée des particules de formiate de plomb sur le soldat de plomb (Musée royal de l'Ontario 991.246.187.13). Photographie par Susan Stock, Musée royal de l'Ontario ©MRO. [Voir planche en couleur p. 94.]

Ces composés de carbonate finissent par former une couche adhérente, relativement insoluble, qui ralentit la vitesse de corrosion du plomb. Si du dioxyde de soufre se dissout dans l'eau présente à la surface du plomb, il réagit avec l'hydrocérusite et forme du sulfite de plomb et du sulfate de plomb. Il faut environ un an pour que le plomb nouvellement exposé aux éléments forme une couche de sulfate de plomb qui procure une bonne résistance à la

corrosion en milieu extérieur. Si le plomb placé à l'extérieur fait l'objet de fluage, la vitesse de corrosion augmente en raison de l'exposition continuelle d'une nouvelle surface de plomb.

Sources : Allen *et al.* (2003); Black et Allen (1999); Goodwin (2000); Graedel (1994); Tranter (1976); Zahner (1995a).

Corrosion par eau de condensation : la condensation répétée d'une fine couche d'eau à la surface du plomb peut être cause de corrosion. On a relevé la présence de ce type de corrosion sur la face inférieure des toitures en plomb qui sont soumises à des cycles de condensation et d'évaporation provoqués par les changements de température. Comme le dioxyde de carbone gazeux est facilement absorbé par la fine couche d'eau, les produits de corrosion qui se forment en premier sont l'oxyde de plomb, puis l'hydrocérusite. Selon les conditions exactes, la couche de corrosion peut être adhérente et protectrice ou friable et non protectrice. En présence d'acides organiques faibles comme l'acide acétique, l'hydrocérusite qui se forme a tendance à être de forme friable et permet donc à la corrosion de se poursuivre. On trouve des produits de corrosion friables sur la face inférieure des toits en plomb soutenus par des poutres de bois qui dégagent des acides organiques.

Source : Allen *et al.* (2003).

CORROSION SOUS COUVERT

La présence de maints différents produits de corrosion du plomb a été relevée sur du plomb qui se trouvait auparavant dans un milieu couvert — la diversité de ces produits est attribuable à la grande diversité des anions dissous (p. ex. carbonates, sulfates) qui peuvent réagir avec les ions plomb et précipiter en composés de plomb insolubles. Dans la plupart des situations, ces produits de corrosion ralentissent la corrosion du plomb.

En eaux naturelles, la corrosion du plomb est fonction de la dureté de l'eau, de son acidité et de la présence d'autres substances dissoutes. Quand le plomb est exposé à des eaux dures qui contiennent des minéraux dissous, par exemple des carbonates, des sulfates ou des silicates, la formation de sels de plomb insolubles (ou carbonate de calcium) fournit une bonne résistance à la corrosion. En revanche, les eaux douces ne contiennent habituellement pas suffisamment de substances dissoutes pour permettre la formation d'une couche protectrice de produits de corrosion à la surface du plomb. Par conséquent, la corrosion du plomb dans une eau douce peut être rapide — soit suffisamment rapide pour contaminer l'eau potable. De surcroît, les eaux douces qui contiennent des acides organiques d'origine végétale (p. ex. tourbières) activent la corrosion du plomb en raison de la formation de sels de plomb solubles.

La vitesse de corrosion du plomb exposé à l'eau de mer est faible parce que le métal se couvre d'une couche protectrice de sels de plomb insolubles. En milieu aérobie, cette couche protectrice est formée de sulfate de plomb et de moindres quantités de carbonate et chlorure de plomb, de chlorure et hydroxyde de plomb, d'hydrocérusite et de chlorure de plomb. La composition exacte de cette couche de corrosion varie selon le pH. Lorsque MacLeod et Wozniak (1996) ont étudié la corrosion du plomb dans l'eau de mer à différents pH, ils ont relevé la présence de chlorure de plomb à un pH de 6–7 et celle de carbonate de plomb à un pH de 8–9.

Quand le plomb est enfoui dans le sol, il se forme habituellement sur sa surface une pellicule relativement dense et insoluble de monoxydes de plomb couverte d'une fine couche lâche de cérusite ou d'hydrocérusite. Dans certaines conditions pédologiques, des composés de plomb contenant des chlorures (p. ex. cotunnite, laurionite, phosgénite, pyromorphite) peuvent se former.

En milieu anaérobie, la présence de bactéries sulfatoréductrices peut mener à la formation de sulfure de plomb plutôt que de sulfate de plomb. Le cas échéant, le sulfure de plomb, qui est un bon conducteur de courant, peut agir comme cathode et favoriser la formation de piqûres sur le plomb.

Sources : Davis *et al.* (1995); Hofmann et Maatsch (1970); MacLeod (1991); MacLeod et Wozniak (1996); North (1987); Turgoose (1985); Tylecote (1983); Wesson et Littauer (1976); Zhang (2002).

CONDITIONS ALCALINES

À titre de métal amphotère, le plomb est susceptible de corrosion non seulement dans des conditions acides, mais aussi dans des conditions alcalines, p. ex. quand il est enfoui dans un sol alcalin ou associé à des matériaux de construction alcalins comme du ciment, un mortier à base de chaux ou du béton. Quand le plomb est exposé à une solution alcaline, il se dissout en ion $HPbO_2^-$ qui ensuite se décompose en monoxydes de plomb (p. ex. litharge rouge, massicot jaune ou couches alternantes de rouge et de jaune). Les pores du béton sont remplies

d'une solution alcaline (pH 12–13) qui renferme de l'hydroxyde de calcium. Cette solution absorbe le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et celui-ci précipite en carbonate de calcium. La formation du carbonate de calcium empêche les ions carbonate de parvenir jusqu'au plomb et bloque donc la formation d'une couche protectrice de carbonate et hydroxyde de plomb à la surface du plomb.

Sources : Allen *et al.* (2003); Hofmann et Maatsch (1970); Wesson et Littauer (1976).

SAVONS DE PLOMB

Les objets en plomb qui entrent en contact avec des substances contenant des acides gras (p. ex. cuir, cire, graisse, huile) peuvent réagir et former un produit de corrosion cireux formé de savon de plomb. Dans le cas des tableaux exécutés avec des peintures à l'huile à base de plomb, la formation de savons de plomb peut causer des lacunes de peinture. Pour plus d'information sur les savons métalliques, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Sources : Boon *et al.* (2002); Robinet et Corbeil (2003).

CORROSION GALVANIQUE

L'aluminium et le zinc sont anodiques par rapport au plomb dans pratiquement tous les milieux et souffrent donc de corrosion accélérée (surtout l'aluminium) en cas de contact direct avec le plomb. Cependant, dans le cas d'autres métaux, il est difficile de prévoir le comportement galvanique du plomb parce que les potentiels relatifs peuvent dépendre du pH du milieu. Ainsi, le fer est anodique par rapport au plomb en milieu acide, mais cathodique en milieu alcalin.

Dans certains milieux, même si le plomb est anodique par rapport aux autres métaux, l'accélération de sa vitesse de corrosion est négligeable en raison de la formation d'une pellicule superficielle protectrice. Par exemple, quand le plomb est lié à un alliage de cuivre dans de l'acide sulfurique, le plomb est anodique par rapport au cuivre, mais la formation d'une pellicule protectrice de sulfate de plomb empêche la corrosion de se poursuivre.

Sources : Goodwin (2000); Smith (1987); Zahner (1995a).

TOXICITÉ

Le plomb et ses composés sont nocifs pour l'être humain et, comme les poisons s'accumulent dans l'organisme, les effets de l'exposition au plomb sont cumulatifs. Il est aussi probable que le plomb et ses composés causent le cancer chez l'être humain, d'après les résultats d'études menées sur des animaux qui ont confirmé leur caractère cancérigène. Le plomb pénètre dans l'organisme par absorption, ingestion ou inhalation. Les petites particules de poussière de plomb et les vapeurs de plomb sont particulièrement dangereuses parce qu'il est facile de les inhaler. Les vapeurs de plomb sont produites lorsque l'on chauffe le métal pour le vaporiser, par exemple pendant le brasage. La poussière de plomb est souvent produite lorsque l'on travaille avec des objets et des matériaux qui contiennent du plomb. De la poussière contenant du plomb peut aussi résulter quand le plomb et les alliages de plomb font l'objet de corrosion active ou lorsque les peintures contenant des pigments de plomb sont enlevées par abrasion.

Au Canada, quiconque est exposé au plomb dans l'exercice de sa profession est visé par les lois sur la santé et la sécurité au travail. Des renseignements complémentaires sur les aspects santé et sécurité de l'exposition au plomb sont affichés au site Web sur l'hygiène et la sécurité du travail au Canada (www.canoshweb.org) ainsi qu'au site Web du Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (www.ccohs.ca).

Sources : Fischbein (1981); Fischbein *et al.* (1992); Graham *et al.* (1981); Nriagu (1983); Pant *et al.* (1994); Parks et Hicks (1995); Rossol (2002).

10 LE NICKEL (Ni)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Ni^{2+} (nickeleux)	58,69	8,90	1455	2913	$13,4 \times 10^{-6}$	N00001–N99999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le nickel est un métal blanc argenté, dur et résistant à la corrosion. Il est magnétique à température ambiante, susceptible d'un poli brillant et souvent allié à d'autres métaux pour fabriquer des alliages spécialisés comme le Monel, l'Inconel et l'Hastelloy. Ces alliages sont généralement très solides et résistants à la corrosion, mais ont tendance à être lourds et coûteux.

Pour plus d'information sur le nickel, voir le site Web du Nickel Development Institute (www.nidi.org).

Sources : Agarwal (2000); Gayle et Look (1992); Tundermann *et al.* (1996).

ORIGINE

L'élément nickel a été découvert en 1751 par le chimiste suédois A.F. Cronstedt. Il est habituellement extrait des minerais de sulfure de nickel qui sont jaunes et présentent un éclat métallique. La pentlandite est le minerai de sulfure de nickel le plus commun; la millérite et l'heazlewoodite, plus rares, en sont d'autres. Le nickel fait partie des composants de la plupart des météorites (propriété qui aide à distinguer les météorites des autres minéraux). Au Canada (qui compte parmi les premiers producteurs de nickel du monde), le nickel est extrait à Thompson (Manitoba) et dans le bassin de Sudbury (Ontario).

Source : Tundermann *et al.* (1996).

EMPLOI

Le nickel est souvent mêlé à d'autres métaux pour produire une foule d'alliages différents, résistants à la corrosion, qui trouvent des applications industrielles diverses (p. ex. chimie, pétrochimie, industrie maritime, pâtes et papiers, agrochimique, pétrole et gaz naturel, traitement thermique). Certains alliages de nickel (p. ex. le Monel) entrent dans la composition des matériaux de construction et servent aussi à fabriquer des aimants; de plus, le nickel est un élément d'alliage important des aciers inoxydables (pour en savoir plus sur les aciers inoxydables, voir le chapitre 8 « Le fer »). Le nickel est aussi très employé comme placage du fer et du cuivre.

Sources : Agarwal (2000); Antonsen (1996); Gayle et Look (1992); Tundermann *et al.* (1996).

PIÈCES DE MONNAIE

En raison de sa très forte résistance à la corrosion, le nickel a souvent été employé pour fabriquer des pièces de monnaie. Ainsi, de nombreuses pièces de monnaie canadienne, selon les années, ont été frappées tantôt avec du nickel pur, tantôt avec des alliages de nickel. Les diverses utilisations du nickel sont bien illustrées par la pièce de cinq cents canadienne. La première pièce de cinq cents, introduite en 1922, était en nickel pur (c'était d'ailleurs la première fois que le nickel servait à fabriquer des pièces de monnaie au Canada). La pièce de cinq cents est demeurée en nickel pur jusqu'en 1981, exception faite de la période de la Seconde Guerre mondiale et du début des années 1950 quand d'autres matériaux (p. ex. un alliage de cuivre et de zinc ou de l'acier chromé) ont été utilisés. De 1982 à 2000, elle était frappée avec un alliage de 75 % massique de cuivre et de 25 % massique de nickel. Depuis 2001, la pièce de cinq cents est en acier plaqué de nickel.

Le Canada a rendu hommage de différentes façons à l'emploi du nickel. En 1951, la Monnaie royale a frappé une pièce de cinq cents commémorant le 200e anniversaire de l'isolation et de la désignation de l'élément nickel. Une affinerie de nickel est gravée sur le revers de la pièce. Ce motif est repris sur le monument en forme de pièce de cinq cents de neuf mètres de hauteur en acier inoxydable (dit « Big Nickel ») qui a été dévoilé à Sudbury en 1964.

Pour plus d'information sur les pièces de monnaie du Canada, voir le site Web de la Monnaie royale canadienne (www.rcmint.ca).

Sources : Gayle et Look (1992); Krause et Mishler (1991).

ALLIAGES ET PLACAGE

Le nickel peut être allié avec divers autres métaux pour créer des produits dont les propriétés (p. ex. résistance mécanique, résistance à la corrosion) sont adaptées à des emplois particuliers. Ces alliages sont dits alliages spécialisés ou superalliages. Des exemples d'alliages de nickel sont énumérés dans le tableau 10.1.

Quoique le nickel pur soit magnétique à température ambiante, ses alliages ne le sont pas forcément (le magnétisme dépend de la température et de la composition de l'alliage).

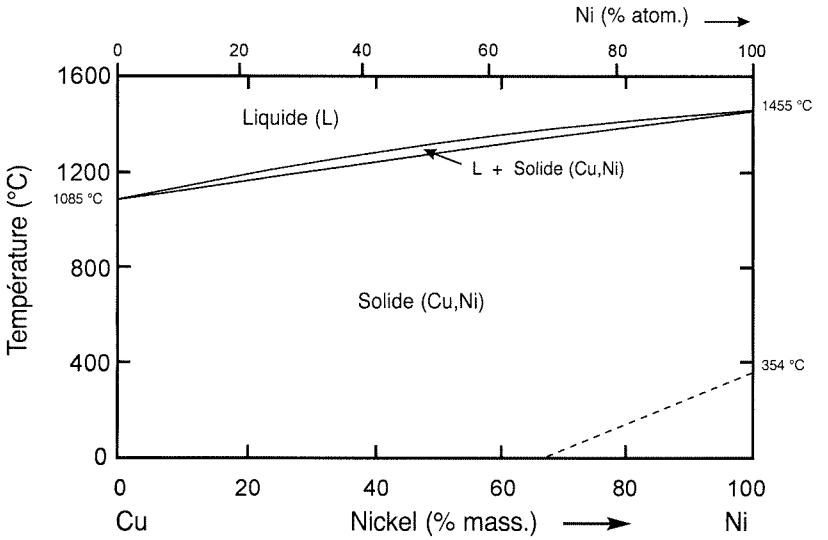

Figure 10.1. Diagramme de la phase d'équilibre du cuivre et du nickel. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et celle du haut, en pourcentage atomique. La ligne pointillée en diagonale correspond à une transition magnétique : sous cette ligne, les alliages sont magnétiques; au-dessus, ils ne le sont pas. D'après ASM International (1992).

ALLIAGES DE NICKEL ET DE CUIVRE

Le nickel et le cuivre sont entièrement miscibles et, à l'état solide, ils forment une solution solide à une seule phase continue (voir le diagramme de phases du nickel et du cuivre à la figure 10.1). La ligne pointillée du diagramme de phases correspond à une transition magnétique : les alliages placés sous cette ligne sont magnétiques, ceux qui se trouvent au-dessus ne le sont pas. À proximité du point où la ligne pointillée rejoint la température ambiante, des légères fluctuations de composition ou de température peuvent faire varier l'alliage de magnétique à non magnétique. À cause de ce comportement, certains alliages comme le Monel (voir plus bas) peuvent être difficiles à identifier en fonction de leurs propriétés magnétiques. Les alliages de nickel et de cuivre qui contiennent plus de 12 % massique de nickel sont argentés. La couleur blanc argenté du nickel pur et celle d'un alliage de nickel et de cuivre contenant 25 % massique de nickel sont présentées à la figure 10.2, à côté de la couleur rougeâtre du cuivre pur.

TABLEAU 10.1. ALLIAGES DE NICKEL

Alliages de nickel	Exemple (nom plus ancien)	Exemple (numéro UNS)	Composition approximative de l'exemple (% massique)
nickel	Nickel 200	N02200	≥99,0 %
nickel + cuivre	Monel 400	N04400	66 % nickel, 34 % cuivre
nickel + fer	Alloy 52	N14052	50 % nickel, 50 % fer
nickel + chrome	Chromel	N06010	90 % nickel, 10 % chrome
nickel + molybdène	Hastelloy B	N10001	60 % nickel, 30 % molybdène
nickel + chrome + fer	Inconel 600	N06600	76 % nickel, 16 % chrome, 8 % fer
nickel + chrome + molybdène	Hastelloy C	N10002	58 % nickel, 16 % chrome, 16 % molybdène, 6 % fer, 4 % tungstène

Source : ASM International (1992).

Maillechorts (argent d'Allemagne) : les maillechorts sont des alliages riches en cuivre qui contiennent du nickel et du zinc et qui sont habituellement de couleur blanc argenté. En dépit de certaines désignations commerciales (p. ex. argent d'Allemagne), ces alliages ne contiennent pas d'argent et seulement un maximum de 30 % massique de nickel. Pour plus d'information sur les maillechorts, voir le chapitre 6 « Le cuivre ».

Figure 10.2. Ces pièces de monnaie canadienne révèlent la couleur du nickel pur, celle d'un alliage de nickel et de cuivre et celle du cuivre pur (la pièce de cinq cents à gauche est plaquée avec du nickel pur; celle du milieu est faite d'un alliage contenant 75 % massique de cuivre et 25 % massique de nickel tandis que la pièce de un cent à droite est plaquée avec du cuivre pur). [Voir planche en couleur p. 95.]

Monel : les alliages Monel (p. ex. Monel 400, Monel K500), de couleur blanche, sont des alliages de nickel et de cuivre qui contiennent environ 66 % massique de nickel. Leurs propriétés magnétiques changent selon la température (leur magnétisme étant donc un piètre critère d'identification).

Le Monel 400 a été mis au point en 1905 par R.C. Stanley, qui a produit le premier alliage de nickel et de cuivre provenant de dépôts minéraux près de Sudbury (Ontario). À l'origine, il a nommé cet alliage « métal Monell » (en l'honneur de A. Monell, alors président de l'International Nickel Company), mais le « l » final a été supprimé au moment de l'enregistrement de la marque de commerce parce que la loi interdit l'emploi d'un nom de famille. La composition du Monel K500 est proche de celle du Monel 400 (hormis des petits ajouts d'aluminium et de titane), mais contrairement au Monel 400, le Monel K500 peut être durci par vieillissement. Pour ce faire, on le chauffe à basse température ce qui cause la précipitation du composé intermétallique $Ni_3(Al,Ti)$, ce qui a pour effet de rendre l'alliage plus résistant et plus dur.

Entre environ 1909 et le milieu des années 1950, les alliages Monel étaient souvent utilisés comme matériau architectural dans les conceptions d'inspiration Art déco pour l'ornementation métallique tant à l'intérieur des édifices qu'à l'extérieur. On leur donnait parfois un fini à deux tons, ce qui était accompli en chauffant la surface puis en la polissant à certains endroits pour obtenir la formation d'une mince couche d'oxyde noire. En 1953, le Canada a fait don aux Nations Unies de sept portes en maillechort décorées de 28 panneaux sculptés coulés en alliage Monel; elles étaient destinées à l'édifice de l'Assemblée générale à New York. Les alliages Monel ont aussi été très utilisés dans l'industrie, comme matériau résistant à la corrosion, jusqu'à la période suivant la Seconde Guerre mondiale, lorsque l'acier inoxydable s'est imposé comme alternative moins coûteuse. Ils servent encore de nos jours comme métal spécialisé pour la plomberie industrielle, l'équipement maritime et d'autres applications industrielles. En raison de leur forte résistance à la corrosion, les objets en Monel ont la faveur des restaurateurs.

Sources : Agarwal (2000); Gayle et Look (1992); Trelstad (1995); Tundermann *et al.* (1996); Zahner (1995).

ALLIAGES DE NICKEL ET DE FER

Aciers inoxydables : il s'agit d'alliages à base de fer auquel on ajoute du nickel et du chrome en différentes proportions. Pour en savoir plus sur ces alliages, voir le chapitre 8 « Le fer ».

Météorites : on trouve du nickel dans la plupart des météorites métalliques, qui sont des alliages de fer et de nickel, le pourcentage massique de nickel variant entre 5 et 60 %. Pour en savoir plus sur les météorites métalliques (ou fer météoritique), voir le chapitre 8, « Le fer ».

Matériaux à aimantation temporaire : les alliages de nickel et de fer sont dits des matériaux à aimantation temporaire quand ils présentent une forte magnétisation dans un champ magnétique (c.-à-d. qu'ils sont attirés par un aimant permanent), mais qu'ils perdent leur magnétisme quand le champ magnétique est supprimé. Par exemple, l'Alloy 52 contient des proportions à peu près égales de nickel et de fer, mais la plupart des autres contiennent plus de nickel et moins de fer. Ces alliages sont utilisés dans la construction de moteurs électriques et pour d'autres applications qui exigent un champ magnétique qui fluctue rapidement.

Matériaux à aimantation permanente : ces alliages sont des aimants permanents (c.-à-d. que les matériaux conservent leur magnétisme même quand le champ magnétique est supprimé). L'Alnico, le Cunico et le Cunife en sont des marques commerciales, entre autres. Les alliages Alnico sont à base de fer et contiennent 6 à 12 % massique d'aluminium, 14 à 28 % massique de nickel et de 5 à 35 % massique de cobalt, ainsi que des petites quantités de cuivre ou de titane.

Sources : Agarwal (2000); Bradbury (1985); Tundermann *et al.* (1996).

AUTRES ALLIAGES DE NICKEL

Nickel–molybdène (famille B) : le premier alliage de nickel et de molybdène (alliage Hastelloy B) a été mis au point dans les années 1920. D'autres suivirent rapidement (p. ex. B-2, B-3, B-4 et B-10) pour rectifier certains problèmes de corrosion présentés par l'original. Ces alliages sont résistants à la corrosion causée par l'acide chlorhydrique et d'autres acides non oxydants, même à hautes températures.

Nickel–chrome : l'ajout de chrome au nickel donne un alliage plus solide et plus résistant à la corrosion que le nickel pur. Ces alliages sont dits de type nichrome et servent à fabriquer des éléments chauffants.

Nickel–chrome–fer : ces alliages sont solides et résistent à la corrosion et à l'oxydation même à des températures élevées, et ils connaissent donc un grand nombre d'applications industrielles importantes, dont l'alliage Inconel 600 et ses variantes connexes sont un exemple principal.

Nickel–chrome–molybdène (famille C) : le premier alliage de nickel, de chrome et de molybdène (alliage Hastelloy C) a été mis au point dans les années 1930. Durant la seconde moitié du XX^{e} siècle, maints alliages connexes, présentant une plus forte résistance à la corrosion, ont été mis au point pour diverses applications en milieu marin.

Sources : Agarwal (2000); Tundermann *et al.* (1996).

PLACAGE

L'électrodéposition du nickel sur d'autres métaux, comme le fer ou les alliages à base de cuivre (p. ex. laiton, maillechort) se fait depuis les années 1870. L'électrolyte est à base de sels de nickel, par exemple du sulfate ou du chlorure de nickel. La couche de nickel est suffisamment dure pour résister aux égratignures et est relativement résistante à la corrosion. Quand l'électrodéposition se fait dans certaines conditions, il est possible d'obtenir un fini noir mat.

Il est difficile de plaquer le nickel directement sur l'acier par électrodéposition; on procède donc à un revêtement intermédiaire de cuivre qui aplanit les irrégularités de la surface d'acier et qui adhère à la fois au substrat en acier et au placage final de nickel. On observe, à la figure 10.3, un exemple dans lequel une petite section du placage en nickel s'est soulevée, laissant paraître la couche intermédiaire de cuivre.

Figure 10.3. Le fer plaqué de nickel était souvent utilisé pour les garnitures d'automobile au début du XX^{e} siècle, comme on le voit sur la garniture de la fenêtre de cette automobile Sport Touring Franklin, série 11-A, qui date de 1926 et qui appartient à A. Audette d'Ottawa. Cette image montre le soulèvement ponctuel du placage de nickel, qui révèle la couche sous-jacente de cuivre (qui servait de couche intermédiaire entre le nickel et le fer pour améliorer l'adhésion). [Voir planche en couleur p. 95.]

Le placage de nickel est brillant immédiatement après le dépôt, mais il a tendance à ternir à l'extérieur, ce qui n'est pas le cas du chrome qui lui conserve son brillant. Par conséquent, lorsque les placages de chrome ont été mis au point dans les années 1920, ils ont graduellement supplanté le placage au nickel. Par souci d'économie, il est commun de déposer des couches intermédiaires de cuivre et de nickel sur l'acier avant d'y déposer la couche finale de chrome.

L'électroformage au nickel est le fondement d'une technique moderne qui a été inventée pour fabriquer des formes complexes (le nickel est déposé sur un moulage de l'objet à reproduire; une fois l'électrodéposition terminée, le moule original est supprimé). Pour plus d'information sur l'électroformage, voir le chapitre 1 « Les métaux ».

Il est aussi possible d'employer des méthodes non électrolytiques pour obtenir un placage de nickel. Les premières solutions non électrolytiques de nickel, permettant de former un dépôt de nickel sur d'autres métaux, ont fait leur apparition sur le marché vers 1945. Ces solutions, qui s'emploient à entre 90 et 100 °C, contiennent un réducteur (p. ex. ion hypophosphite $H_2PO_2^-$) et un sel de nickel (p. ex. sulfate ou chlorure de nickel). Une solution non électrolytique de placage du nickel sur les plastiques, employée à température ambiante, est arrivée sur le marché vers 1965.

Sources : Child (1988, 1993); Krulik (1994); Tundermann *et al.* (1996).

TABLEAU 10.2. MINÉRAUX DE NICKEL ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
oxyde de nickel(II)	bunsenite	NiO	vert
hydroxyde de nickel(II)	théophrastite	$Ni(OH)_2$	vert
chlorure et hydroxyde de nickel(II)	—	NiCl(OH)	—
chlorure de nickel(II) hexahydraté	nickelbischofite	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	vert
sulfate de nickel(II) hexahydraté	retgersite	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	vert
nitrate de nickel(II) hexahydraté	—	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	vert
sulfure de nickel(II)	millérite	NiS	jaune
sulfure de nickel	heazlewoodite	Ni_3S_2	jaune
sulfure de fer et de nickel	pentlandite	$(Fe,Ni)_9S_8$	jaune
hydroxyde et sulfate de nickel(II) hydraté	—	peut-être $Ni_4(OH)_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$*	—
formiate de nickel(II) dihydraté	—	$Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	vert
acétate de nickel(II) tétrahydraté	—	$Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	vert

* la valeur de x peut varier selon le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

CORROSION

Divers minéraux de nickel et produits de corrosion dont il est question dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 10.2.

Sources : Antonsen (1996); Graedel et Leygraf (2000); Persson et Leygraff (1992).

CHIMIE DES SOLUTIONS

L'état d'oxydation de +2 est le principal état d'oxydation du nickel (Ni^{2+}), même s'il peut varier de -1 à +4. Dans la plupart des composés et des produits de corrosion du nickel, celui-ci est présent sous la forme Ni^{2+}. Les demi-réactions anodique et cathodique initiales de la corrosion du nickel s'expriment ainsi :

Demi-réaction anodique : $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Réaction nette : $Ni(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Ni^{2+} + 2OH^-$

Quand le nickel est initialement exposé à l'air, il se forme une fine couche interne d'oxyde de nickel(II) et une couche externe d'hydroxyde de nickel(II). Quoique le nickel à son état pur soit résistant à la corrosion, bon nombre de ses alliages ont été adaptés de sorte qu'ils résistent encore plus à la corrosion dans des milieux précis (p. ex. hautes températures ou concentrations de produits chimiques). En général, le nickel pur résiste à la corrosion dans l'eau de mer, les milieux fortement alcalins et la plupart des milieux acides, mais il se dissout rapidement dans l'acide nitrique et peut être attaqué par d'autres acides oxydants. Les alliages à base de nickel résistent mieux à la corrosion que les aciers inoxydables et ils se prêtent à utilisation dans des milieux plus rigoureux.

Sources : Agarwal (2000); Antonsen (1996); Graedel et Leygraf (2000).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Comme il se forme une couche d'oxyde stable quand le nickel et ses alliages sont exposés à l'air, le nickel poli reste brillant pendant longtemps dans un milieu où l'air est sec et libre de polluants. Par contre, en présence d'humidité, cette couche d'oxyde stable épaissit et la surface perd son éclat. Quand des polluants [p. ex. acide acétique (éthanoïque), acide formique (méthanoïque), dioxyde de soufre] sont présents dans l'air à l'intérieur, ils peuvent stimuler la corrosion du nickel. Persson et Leygraff (renvois ci-dessous) ont relevé la présence de carboxylates dans les couches de corrosion du nickel exposé à l'intérieur; ils postulent que ces carboxylates sont de l'acétate de nickel (éthanoate de nickel) et du formiate de nickel (méthanoate de nickel).

Sources : Persson et Leygraff (1992, 1996); Waite (1992).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

Même si le nickel et ses alliages sont considérés comme résistants à la corrosion et sont généralement

placés à l'extérieur sans une couche protectrice, le fait est qu'ils corrodent. En effet, ils finissent par prendre une patine à force d'être exposés à l'humidité et aux polluants. Selon l'alliage en cause, la corrosion résulte en une décoloration plus ou moins foncée de la surface. Le nickel brillant devient mat et il se forme à sa surface une mince couche de corrosion adhérente (qui contient habituellement une forme quelconque de sulfate de nickel dû à l'exposition au dioxyde de soufre). La patine du Monel 400 varie du gris-vert pâle au brun. Les oxydes d'azote, gaz sulfurés et ions chlorure accélèrent la corrosion du nickel. Ces composés peuvent réagir avec le nickel pour former plusieurs composés de nickel relativement solubles, dont nitrates de nickel, sulfates de nickel et chlorures de nickel. Les composés sulfurés sont les produits de corrosion les plus souvent observés sur le nickel laissé à l'extérieur. Des piqûres peuvent se former quand il y a accumulation d'eau, surtout si des sels ou d'autres polluants dissous sont présents. Avec le temps, des sels moins solubles (p. ex. hydroxydes et sulfates de nickel, aussi appelés sulfates de nickel basiques) se forment et s'ajoutent à la patine générale.

Sources : Evans (1994); Graedel et Leygraf (2000); Trelstad (1995); Waite (1992).

CORROSION SOUS COUVERT

Jusqu'à présent, on a rarement mis au jour des objets en nickel lors de fouilles archéologiques. Par contre, on a relevé la présence de chlorure et hydroxyde de nickel(II) sur un objet en maillechort provenant de l'épave d'un navire.

Source : MacLeod (1991).

CORROSION GALVANIQUE

Le nickel et ses alliages sont plus nobles (donc moins actifs) que bien d'autres métaux communs (p. ex. le cuivre, le fer, l'aluminium et le zinc). Quand l'un de ces métaux plus actifs est en contact direct avec le nickel, ils peuvent faire l'objet d'une détérioration plus rapide attribuable à la corrosion galvanique. Les alliages de cuivre ne sont généralement pas trop affectés parce qu'ils sont relativement proches du nickel dans la série galvanique, mais les métaux comme le fer, l'aluminium et le zinc peuvent présenter une corrosion plus poussée que la normale. Ces métaux ne sont donc jamais utilisés pour les attaches fixées sur des alliages de nickel (p. ex. Monel 400).

Source : Trelstad (1995).

TOXICITÉ

Certaines personnes ont une réaction allergique (dermatite de contact) après avoir été en contact prolongé avec des objets métalliques contenant du nickel. Environ une personne sur 10 est allergique au nickel. Le nickel métallique a été classé comme substance cancérogène pour les humains.

Sources : Antonsen (1996); Rossol (2001).

11 L'ARGENT (Ag)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Ag^{1+} (argenteux)	107,87	10,5	962	2162	$18,9 \times 10^{-6}$	P07001–P07999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

L'argent est l'un des huit métaux précieux; à l'état pur, il est blanc lustré et sensible à la ternissure par les gaz sulfureux. Il est mou, ductile, malléable et facile à égratigner. Il est souvent allié au cuivre pour le durcir et le rendre plus utile. Au Canada, on trouve des collections d'objets en argent au Musée des beaux-arts du Canada à Ottawa, au Musée royal de l'Ontario à Toronto et au Soo Line Historical Museum à Weyburn (Saskatchewan).

Pour plus d'information sur l'argent, voir le site Web du Silver Institute (www.silverinstitute.org).

Sources : Etris (1997); Fox (1985).

ORIGINE

L'argent existe dans la nature à l'état métallique (argent natif) et à l'état minéral comme chlorure d'argent (argent corné); il est aussi associé à des minerais de plomb comme la galène (sulfure de plomb). À l'heure actuelle, le Mexique, les États-Unis et le Pérou sont les principaux producteurs d'argent. Au Canada, on a signalé la découverte de veines d'argent pour la première fois près de Thunder Bay (Ontario) en 1846 tandis que la mine de Silver Islet, sur le lac Supérieur, découverte en 1868, est la plus célèbre des grandes mines productrices d'argent.

Source : Etris (1997).

EMPLOI

L'argent compte parmi les premiers métaux exploités par les humains (les civilisations anciennes associaient sa brillante couleur argentée à la lune); on le retrouve dans les pièces de monnaie, les bijoux, les couverts de table, les articles creux, etc.

Les Européens qui se sont rendus en Amérique du Nord au XVIII^{e} siècle et au début du XIX^{e} siècle utilisaient l'argent sous forme de babioles et d'ornements (c.-à-d. l'orfèvrerie de traite) pour commercer avec les peuples autochtones et se procurer marchandises et services. L'argent a aussi maintes applications industrielles pour le placage et en photographie.

Sources : Blair (2000); Fredrickson et Gibb (1980); Glanville et Goldsborough (1990); Hamilton (1995).

L'ARGENT EN PHOTOGRAPHIE

En raison de la photosensibilité des sels d'argent, particulièrement les halogénures d'argent (p. ex. iodure d'argent, bromure d'argent, chlorure d'argent), ceux-ci trouvent maintes applications en photographie. Le chlorure d'argent, par exemple, noircit quand il est exposé à la lumière parce que l'argent métallique précipite et qu'il y a dégagement de chlore gazeux, comme l'indique la réaction suivante :

$$2AgCl(s) + \text{lumière} \rightarrow 2Ag(s) + Cl_2(g)$$

L'argent précipité est foncé parce qu'il est finement divisé.

Dans les procédés photographiques basés sur les halogénures d'argent, le support (p. ex. papier, pellicule souple, verre, métal) est recouvert d'un halogénure d'argent puis exposé à la lumière. L'image apparaît à mesure que la lumière interagit avec les particules de l'halogénure d'argent et que l'argent précipite. L'image est ensuite « développée » par exposition à un réducteur (p. ex. l'hydroquinone). Pendant cette étape, les particules de l'halogénure d'argent recouvertes par l'argent précipité réduisent plus facilement que les particules de l'halogénure d'argent non exposées. Enfin, l'image est « fixée » par la dissolution de l'halogénure d'argent non exposé et superflu, habituellement avec du thiosulfate de sodium ou du thiosulfate d'ammonium, ce qui

laisse une image intacte formée par les particules d'argent précipité.

Source : Hendriks *et al.* (1991).

Daguerréotypes : le daguerréotype compte parmi les premiers procédés de photographie (utilisé de 1839 au milieu des années 1860). Il est formé par le laminage à froid d'une couche d'argent sur un substrat de cuivre; on donne ensuite un poli brillant à la surface d'argent, puis on l'expose à des vapeurs d'iode et de brome pour la sensibiliser à la lumière (c.-à-d. par la formation de bromure d'argent et d'iodure d'argent). La plaque ainsi obtenue est introduite dans l'appareil photographique et la photo est prise. L'image est développée en exposant la plaque à des vapeurs de mercure : le mercure réagit avec les particules d'argent pour former un amalgame d'argent. L'image obtenue est le fait de la diffusion de la lumière sur les petites particules de l'amalgame d'argent. L'image finale est fixée par lavage dans une solution de thiosulfate de sodium, étape qui élimine les halogénures d'argent résiduels qui n'ont pas réagi.

Sources : Barger et White (1991); Hendriks *et al.* (1991); Pobboravsky (1978).

ALLIAGES ET PLACAGE

Parce que l'argent est mou, il ne convient pas à la majorité des utilisations; on l'allie donc au cuivre pour le durcir. La composition de plusieurs alliages d'argent communs est fournie dans le tableau 11.1.

TITRE D'ARGENT DES ALLIAGES

Bien des pays ont adopté des lois qui exigent que les alliages d'argent soient discrètement identifiés par une ou plusieurs petites marques de poinçon. Cette pratique de poinçonnage des métaux précieux remonte à 1300 quand la Grande-Bretagne a adopté une loi exigeant que l'argent (et l'or) produit en Angleterre soit essayé à certains endroits précis (les *halls*) pour vérifier si le titre d'argent (ou d'or) était égal ou supérieur à un étalon donné. Les étalons argent en vigueur de 1300 à 1798 sont fournis dans le tableau 11.2 (le chapitre 7, « L'or », contient des précisions sur les étalons or).

Tant que l'argent (ou l'or) satisfaisait la norme correspondante, il était marqué avec un « poinçon de marque » ou « poinçon de titre », entre autres. Au début, le même poinçon de titre a servi pour l'argent et l'or [tête de léopard de 1300 à 1544 et le lion passant (où la tête du lion est tournée de côté) de 1544 à 1798]. Les poinçons distincts pour l'or et l'argent ont été introduits en 1798; à compter de cette date, l'argent de qualité supérieure est frappé du lion passant.

Divers poinçons britanniques (*hallmarks*) sont reproduits à la figure 11.1, notamment les poinçons de l'argent sterling et de communautés, les poinçons de date et les poinçons du fabricant : le « poinçon de titre », qui confirme que l'objet est conforme à la

TABLEAU 11.1. ALLIAGES D'ARGENT

Nom commun	Titre d'argent (% massique)	Titre de cuivre (% massique)
argent sterling	92,5	7,5
argent Britannia	95,8	4,2
argent monétaire (É.-U.)	90	10
argent monétaire (Canada)	80	20

TABLEAU 11.2. ÉTALONS D'ARGENT

Date	Étalon argent (% massique)
1300–1697	92,5 % d'argent (sterling)
1697–1720	95,8 % d'argent (argent Britannia)
1720–1798	92,5 % d'argent ou 95,8 % d'argent

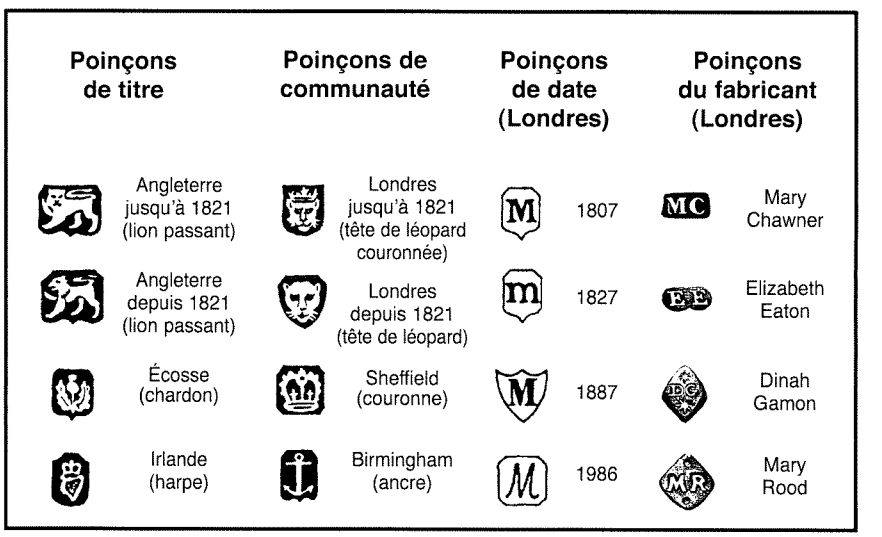

Figure 11.1. Exemples de marques de poinçons britanniques. D'après Bly (2000), Forbes (1998), et Glanville et Goldsborough (1990).

norme connexe (p. ex. argent sterling); le « poinçon de communauté », qui indique l'endroit où l'objet a été essayé (p. ex. Londres); le « poinçon de date », qui indique en quelle année l'essai a été effectué (la lettre du coup de poinçon change chaque année et le style change à chaque cycle de l'alphabet); le « poinçon du maître » ou « poinçon du fabricant » qui identifie le fabricant de l'objet. La figure 11.2 reproduit le poinçon figurant sur un objet en argent sterling essayé à Birmingham en 1911. Cet exemple de Birmingham illustre plus clairement les marques réelles de poinçon présentées à la figure 11.3. Bien d'autres pays ont aussi adopté des poinçons officiels qui reflètent le titre de l'argent et, habituellement, la marque du fabricant. Les sources citées plus bas incluent plusieurs ouvrages de référence généraux que l'on peut consulter pour déchiffrer les poinçons.

Au Canada, les normes de qualité et de poinçonnage des objets faits de métaux précieux sont régies par la *Loi sur le poinçonnage des métaux précieux* et le *Règlement sur le poinçonnage des métaux précieux*, dont l'administration relève d'Industrie Canada [pour plus d'information sur la Loi et le règlement connexe, voir le site Web d'Industrie Canada (www.ic.gc.ca); le ministère publie aussi un guide sur la Loi et le Règlement [strategis.ic.gc.ca/epic/internet/incb-bc.nsf/fr/cp01001f.html]. Il n'existe pas de système de poinçonnage au Canada et le Canada n'exige pas l'apposition d'un poinçon de qualité sur les objets faits de métaux précieux, comme un poinçon de qualité de l'argent sterling; par contre, si un métal précieux est poinçonné d'une marque de qualité (p. ex. sterling), il doit forcément porter également une marque de commerce enregistrée au Canada (à moins qu'il ne s'agisse du poinçon officiel d'un gouvernement étranger, comme le *hallmark* de la Grande-Bretagne).

Figure 11.2. Schéma des marques poinçonnées sur un objet en argent sterling essayé à Birmingham (Angleterre) en 1911.

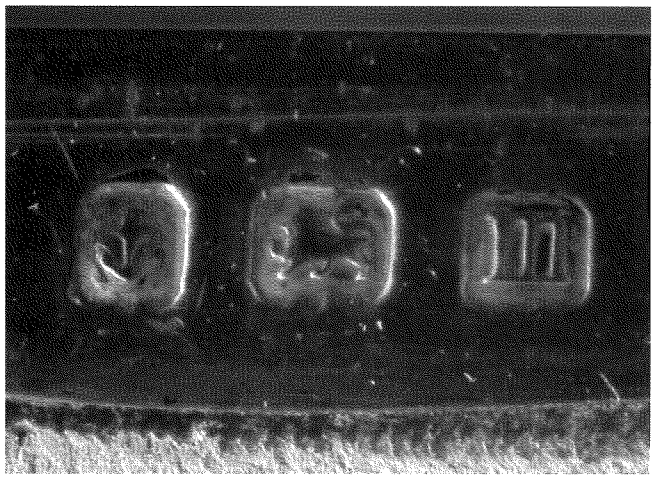

Figure 11.3. Photographie des marques poinçonnées sur un cadre en argent sterling essayé à Birmingham (Angleterre) en 1911 et vendu au Canada par les bijouteries Birks.

Sources : Blair (2000); Bly (2000); Forbes (1998); Glanville et Goldsborough (1990); Kaellgren (2000); Wyler (1937).

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE

Un diagramme de phases des alliages d'argent et de cuivre a été présenté plus tôt (voir la figure 1.3, p. 8). Comme l'argent et le cuivre sont pratiquement insolubles l'un dans l'autre à 25 °C, il y a séparation de deux phases lorsque l'on refroidit le mélange — l'une riche en cuivre et l'autre riche en argent. L'argent sterling consiste principalement en cette phase riche en argent, avec une petite quantité de la phase riche en cuivre. Si l'argent sterling est trempé (c.-à-d. refroidi rapidement), le cuivre demeure en solution et l'alliage est mou et ductile. Il durcit à mesure qu'on le travaille (c.-à-d. écrouissage); par conséquent, pour pouvoir continuer à travailler le métal, il faut le chauffer de nouveau (c.-à-d. effectuer l'étape du recuit) à intervalles fréquents.

Argent sterling : cet alliage a été lancé en Grande-Bretagne en 1238, avec la précision qu'il doit contenir pas moins de 92,5 % massique d'argent. Il est toujours utilisé partout dans le monde comme étalon argent.

Argent sterling Sovereign : il s'agit d'un nouveau type (breveté en 1993 par P. Johns) d'alliage d'argent sterling dans lequel une partie du cuivre est remplacée par environ 1,1 % massique de germanium (Ge). Le germanium aurait pour effet de ralentir le ternissement et d'empêcher les taches de recuit (taches foncées d'oxyde de cuivre qui se forment sur l'argent sterling pendant le recuit).

Argent Britannia : cette norme d'alliage a été en usage en Angleterre de 1697 à 1720; l'argent Britannia est plus pur (95,8 % massique d'argent) que l'argent sterling (92,5 % massique d'argent). Le titre d'argent

a été augmenté pour tenter de décourager, parmi les orfèvres, la pratique consistant à faire fondre des pièces en argent sterling et à se servir du métal pour fabriquer des objets.

Argent monétaire : cet alliage d'argent, qui titre 90 % massique d'argent et 10 % massique de cuivre, a été adopté aux États-Unis en 1837 pour la fabrication de pièces de monnaie (p. ex. de 10 cents, 25 cents et 50 cents) et a été utilisé jusqu'en 1965. Le Canada s'est servi d'argent sterling pour frapper ses pièces de 25 et de 50 cents et d'un alliage titrant 80 % massique d'argent et 20 % massique de cuivre pour ses pièces de 10 cents et d'un dollar et ce, jusqu'en 1967. Pour en savoir plus sur les pièces de monnaie du Canada, voir le site Web de la Monnaie royale canadienne (www.rcmint.ca).

Sources : ASM International (1992); Blair (2000); Butts et Coxe (1975); Johns (1997).

MAILLECHORT (ARGENT D'ALLEMAGNE)

Le maillechort (aussi appelé argent d'Allemagne) est un nom générique qui désigne les alliages métalliques gris argenté brillant composés de cuivre, de nickel et de zinc (p. ex. l'alliage UNS C75200 contient 65 % massique de cuivre, 18 % massique de nickel, 17 % massique de zinc). La désignation « argent d'Allemagne » peut porter à confusion dans la mesure où ces alliages ne contiennent pas d'argent. Pour en savoir plus sur les maillechorts, voir le chapitre 6 « Le cuivre ».

ARGENTURE

Plusieurs techniques d'argenture sont décrites ci-dessous. [Pour plus d'information, voir le chapitre 7 « L'or », qui rend compte de techniques comparables pour appliquer une couche d'or à une surface quelconque et qui approfondit le sujet.]

ARGENTURE EN PLAQUE ET ARGENTURE À LA FEUILLE

Cette méthode d'argenter un objet est l'une des plus anciennes. Autrefois, on enveloppait un métal vil avec des feuilles d'argent épaisses que l'on fixait ensuite avec un adhésif, martelait pour les enfoncer dans des rainures ou brasait. Les feuilles d'argent modernes peuvent être appliquées sur du bois, du métal, du gesso ou d'autres matériaux en employant les mêmes méthodes que pour la dorure. Les feuilles d'argent sont parfois colorées avec des vernis pour qu'elles ressemblent à de l'or. Les feuilles d'argent modernes se vendent en petites feuilles (p. ex. 95 x 95 mm); des feuilles de simili argent, faites d'aluminium, se vendent en dimensions plus grandes (p. ex. 130 x 130 mm).

Sources : La Niece (1990, 1993).

ARGENTURE AU MERCURE (ARGENTURE AU FEU)

La technique d'argenture au mercure est semblable à celle de la dorure au mercure et a été employée autrefois, principalement pour recouvrir d'argent du cuivre ou des alliages de cuivre. On pense que c'est en Chine que l'argenture au mercure a été utilisée pour la première fois. L'argent réagit rapidement et facilement avec le mercure pour former un amalgame, en raison de la formation de composés intermétalliques (p. ex. Ag_4Hg_5, Ag_5Hg_8, Ag_2Hg_3).

La première étape de l'argenture au mercure consiste à préparer l'amalgame d'argent, ce que l'on fait en broyant de la poudre d'argent avec du mercure. Ensuite, la surface à argenter est nettoyée avec quelques gouttes de nitrate mercurique, étape qui est suivie de l'application de l'amalgame. La surface est ensuite chauffée jusqu'à ce qu'elle change de couleur, passant de l'argenté brillant à un gris mat à mesure que le mercure s'évapore. Le brunissage de la surface, pour lui donner un poli brillant, est l'étape finale. L'argenture au mercure se retrouve sur les instruments médicaux anciens, les objets métalliques décoratifs et les fausses pièces de monnaie.

Sources : La Niece (1990, 1993).

PLACAGE À LA FRANÇAISE

Cette méthode de placage a été employée en France au début du XVIII^{e} siècle pour fixer des feuilles d'argent pur au laiton et au cuivre. L'objet métallique faisait d'abord l'objet d'un dégraissage, c'est-à-dire qu'on le chauffait au rouge. Il était ensuite plongé dans un bain d'acide nitrique, après quoi les feuilles d'argent y étaient fixées par brunissage (effectué avec des outils de brunissage en acier).

Source : Turner (1993).

PLACAGE PAR BRASAGE

Cette technique a été mise au point par les Romains qui se servaient de brasures tendres (alliages d'étain et de plomb) pour fixer des feuilles d'aluminium sur des métaux vils. Bien des siècles plus tard (en 1779), elle a été brevetée en Angleterre par R. Ellis et a été désignée placage par brasage. Son exécution est en plusieurs étapes. On commence par chauffer au rouge un objet fait de fer, de cuivre ou d'un alliage de cuivre, puis on le plonge dans une solution de sel d'ammonium (chlorure d'ammonium) avant de le tremper dans de l'étain en fusion. En fois l'objet retiré de ce bain, on l'essuie pour enlever l'excès d'étain

puis on en recouvre la surface avec des feuilles d'argent. On passe ensuite un fer à souder sur la surface de l'objet pour refondre l'étain, ce qui a pour effet de braser l'argent sur le métal vil. Comme finition, l'objet est bruni pour le polir.

Sources : La Niece (1993); Turner (1993).

PLAQUÉ DE SHEFFIELD

Cette technique a été mise au point par T. Boulsover en Angleterre dans les années 1740 et s'est imposée comme fondement de l'industrie de placage de Sheffield (qui a connu son apogée de 1790 à 1830). L'exécution consiste à couvrir un côté ou les deux côtés d'une plaque de cuivre avec une plaque d'argent sterling plus mince. Ce « sandwich » est ensuite joint par martelage puis chauffé pour former un alliage à faible point de fusion au niveau de l'interface (p. ex. un alliage eutectique d'argent et de cuivre fond à 779 °C), ce qui a pour effet d'unir les deux métaux par interdiffusion. Une fois refroidi, le montage est laminé jusqu'à obtenir l'épaisseur voulue, puis travaillé comme l'argent sterling. Les bords de la plaque sont argentés ou étamés pour dissimuler le cuivre. Cette technique a perdu de sa popularité avec l'avènement de l'électrodéposition.

Source : Turner (1993).

ARGENTURE PAR RÉDUCTION

Dans le cas de l'argenture par réduction, on forme une couche d'argent brillante à la surface d'un alliage de cuivre et d'argent grâce à un procédé dit d'enrichissement superficiel. Cette technique a été utilisée par les civilisations pré-hispaniques du Nouveau-Monde ainsi que par les Romains. Des produits chimiques sont employés pour dissoudre le cuivre (métal plus actif) à la surface de l'alliage, qui est dès lors enrichi d'argent. La finition se fait par brunissage. Cette technique s'est avérée efficace pour des alliages de cuivre et d'argent titrant aussi peu que 12 % massique d'argent.

Sources : Cope (1972); La Niece (1990, 1993).

ÉLECTRODÉPOSITION

L'électrodéposition a été brevetée en 1840 par la société Elkington and Co. de Birmingham, en Angleterre, et elle a rapidement supplanté toutes les autres méthodes d'argenture. En effet, elle se prêtait à un emploi économique de l'argent tout en donnant un dépôt d'argent pur, mince, résistant et uniforme sur pratiquement n'importe quelle surface de métal vil propre (les alliages de cuivre sont souvent plaqués d'argent par électrodéposition; le fer et l'acier se prêtent aussi à ce traitement, mais on commence souvent par les recouvrir d'un alliage de cuivre). Le cyanure d'argent et de potassium était souvent employé comme électrolyte pour effectuer l'électrodéposition.

Les objets métalliques plaqués par électrodéposition d'une fine couche d'argent sont souvent dits « plaqués argent ». Ils sont habituellement frappés de la marque EP ou d'une variante, par exemple EPBN (métal anglais plaqué argent — le métal anglais est un alliage principalement composé d'étain qui contient aussi du cuivre et de l'antimoine), EPNS (maillechort plaqué argent— alliage qui contient principalement du cuivre additionné de nickel et de zinc), EP Lead (plomb plaqué argent) et EP Copper (cuivre plaqué argent). [Pour en savoir plus sur le métal anglais, voir le chapitre 12, « L'étain »; pour en savoir plus sur le maillechort, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».] Une marque EPNS est reproduite à titre d'exemple à la figure 11.4.

Aux XIX^{e} et XX^{e} siècles, certains alliages de cuivre faisaient l'objet d'un traitement avec des solutions contenant des sels de mercure avant d'être argentés par électrodéposition. Ce traitement préalable peut laisser du mercure résiduel dans la couche d'argent électrodéposée. L'argent moderne, surtout quand il est utilisé en bijouterie, est parfois recouvert par électrolyse d'une fine couche de rhodium pour empêcher l'argent sous-jacent de ternir.

Sources : Child (1993); La Niece (1990); Lins et Malenka (2000).

Figure 11.4. Le poinçon EPNS est utilisé pour marquer les objets de maillechort plaqué d'argent par électrodéposition (le maillechort est un alliage riche en cuivre qui contient du nickel et du zinc, mais pas d'argent).

ÉLECTROFORMAGE

L'électroformage est une variante spécifique de l'électrodéposition qui sert à fabriquer des reproductions d'objets métalliques. Des reproductions d'objets en argent sont souvent exécutées par électroformage avec le cuivre suivi du dépôt par électrolyse d'une couche d'argent. Pour en savoir plus sur l'électroformage, voir le chapitre 1, « Les métaux ».

Sources : Blair (2000); Child (1993); Lewis (1988).

ARGENTURE PAR DÉPÔT AUTOCATALYTIQUE

L'argenture par dépôt autocatalytique est une technique qui permet de déposer une couche d'argent métallique sur le verre; elle a été introduite dans les années 1830 et a fini (à compter des années 1850) par être employée pour fabriquer des miroirs à dos recouvert d'argent. Cette technique, qui permet de former une pellicule d'argent ininterrompue sur une surface de verre, est fondée sur l'emploi de produits chimiques plutôt que sur le passage d'un courant électrique. Pour l'exécuter, on prépare deux solutions : l'une contenant de l'argent (généralement un mélange de nitrate d'argent et d'hydroxyde d'ammonium) et l'autre, un agent réducteur (p. ex. du formaldéhyde, du sucre, de l'hydrazine). Les deux solutions sont mêlées puis versées sur le verre; les ions argent en solution sont réduits en argent métallique et la surface réfléchissante se forme. Avant d'être argenté, le verre est parfois plongé dans une solution de chlorure stanneux acide, ce qui permet l'adsorption des ions Sn^{2+} sur le verre. Ces ions stanneux facilitent l'amorce de la réduction de l'argent sur la surface de verre, ce qui produit une couche de revêtement plus uniforme et adhérente.

Source : Krulik (1994).

REVÊTEMENT PAR CONVERSION CHIMIQUE

Dans le cas du revêtement par conversion chimique, on se sert d'une pâte pour argenter des surfaces de cuivre ou de laiton d'instruments scientifiques et d'horloges. Cette pâte contient typiquement, en proportions égales, du chlorure d'argent broyé fin, du chlorure de sodium et de la crème de tartre (tartrate d'hydrogène et de potassium); elle est appliquée avec une ouate de coton humectée. Au cours de ce procédé de placage, une petite quantité de cuivre se corrode alors que les ions argent sont réduits en argent métallique. Le tartrate d'hydrogène et de potassium fait fonction d'agent complexant et maintient les ions cuivre en solution.

Source : Birnie (1993).

CORROSION

Divers composés et minéraux d'argent dont il est question dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 11.3.

Sources : Graedel (1992); Thompson (1973).

CHIMIE DES SOLUTIONS

L'état d'oxydation de +1 est le principal état d'oxydation de l'argent (Ag^+). Même si l'argent est généralement résistant à la corrosion, quand il se corrode, les demi-réactions anodique et cathodique initiales de la corrosion s'expriment ainsi :

Demi-réaction anodique : $Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O + e^- \rightarrow OH^-$

Réaction nette : $Ag(s) + {}^1/_4O_2(g) + {}^1/_2H_2O \rightarrow Ag^+ + OH^-$

L'argent est indifférent à la plupart des acides et bases, mais il est soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique chaud concentré.

PATINE

Quand des produits de corrosion adhèrent à la surface d'un métal, on emploie souvent le terme « patine » pour désigner l'apparence résultante. Il est important de distinguer une patine intentionnelle pour ne pas la supprimer accidentellement pendant l'exécution d'une des diverses techniques de nettoyage de l'argent.

Virage : les collectionneurs de pièces de monnaie parlent de « virage » pour décrire la fine couche

TABLEAU 11.3. MINÉRAUX D'ARGENT ET COMPOSÉS

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
sulfure d'argent(I)	acanthite	α-Ag_2S	noir
sulfure d'argent(I)	argentite	β-Ag_2S	noir
chlorure d'argent(I)	chlorargyrite	AgCl	blanc
bromure d'argent(I)	bromargyrite	AgBr	jaune

TABLEAU 11.4. SULFURES MÉTALLIQUES RELEVÉS DANS LE NIEL

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
sulfure d'argent(I)	acanthite	α-Ag_2S	noir
sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)	jalpaite	Ag_3CuS_2	noir
sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)	mckinstryite	$(Ag,Cu)_2S$	noir
sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)	stroméyérite	AgCuS	noir
sulfure d'argent(I) et d'or(I)	uytenbogaardtite	Ag_3AuS_2	gris noir
sulfure de cuivre(I)	chalcocite	Cu_2S	noir
sulfure de cuivre(I,II)	djurléite	$Cu_{1,9}S$	noir
sulfure de cuivre(I,II)	digénite	$Cu_{1,8}S$	noir
sulfure de plomb(II)	galène	PbS	noir

de sulfure d'argent (c.-à-d. ternissure) sur des pièces en argent. Quoiqu'en général, la ternissure de l'argent ne soit ni voulue, ni appréciée, le virage des pièces de monnaie fait exception à la règle. En effet, les pièces en argent qui présentent les jolies couleurs de l'arc-en-ciel sont particulièrement prisées.

Sources : Institut canadien de conservation (1997); White (1993).

Argent oxydé : le terme « argent oxydé » désigne la patine intentionnelle (c.-à-d. la ternissure intentionnelle) de l'argent avec des composés sulfurés pour créer une surface argentée foncée avec des teintes gris foncé ou bleu-noir. Le sulfure de potassium, le sulfure d'ammonium et le sulfure de baryum comptent parmi les produits chimiques qui sont utilisés pour obtenir ces colorations foncées. Quoiqu'il soit traditionnellement appelé « oxydation », il serait plus juste de qualifier ce procédé de « coloration » [dans la mesure où la surface noircit (« est colorée ») à cause de la formation de sulfure d'argent]. L'argent oxydé a gagné en popularité en France dans les années 1840 et a continué de se répandre en Europe jusqu'à la Première Guerre mondiale.

Sources : Hughes et Rowe (1982); Rudoe (1993); Shearman (1976); Young et Fennell (1980).

Niel : le niel est un matériau lustré, noir ou bleu-noir, qui sert à décorer les surfaces en argent (le niel est incrusté ou coulé de façon à pénétrer les motifs gravés sur la surface en argent). Il est composé d'un ou de plusieurs sulfures métalliques; on peut le préparer en brûlant un métal ou un mélange de métaux avec un excès de soufre. Divers sulfures métalliques sont énumérés dans le tableau 11.4; tous (à l'exception de la mckinstryite) ont été relevés dans le niel.

L'argent, le cuivre, le plomb ou l'or, ou une combinaison de ces métaux, sert à fabriquer le niel. Il est possible de ramollir le sulfure d'argent ou le sulfure de cuivre, quand ils sont employés seuls, en les chauffant doucement, mais on ne peut les faire fondre à l'air parce qu'ils se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion. Habituellement, il est possible de faire fondre les sulfures formés d'un mélange de métaux. Le point de fusion le plus bas des mélanges de sulfures d'argent et de cuivre se chiffre à environ 650 °C et à environ 440 °C pour les mélanges de sulfures d'argent, de cuivre et de plomb. Il est important de déterminer si du niel est présent sur les objets en argent, notamment ceux qui ont été enfouis, parce que les techniques de nettoyage employées pour éliminer la ternissure éliminent aussi le niel.

Sources : La Niece (1983); Moss (1953); Newman *et al.* (1982); Oddy *et al.* (1983).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

L'argent est susceptible de ternissure quand il est exposé à des gaz sulfureux en état d'oxydation réduit (p. ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle) ou à du soufre élémentaire. D'autres composés sulfureux organiques volatils qui existent à l'état naturel (p. ex. le disulfure de carbone, le méthanethiol, le sulfure de diméthyle et le disulfure de diméthyle) peuvent aussi causer la ternissure. Certains aliments (p. ex. les œufs, les oignons, la mayonnaise) sont sources de gaz sulfureux, de même que les caoutchoucs durcis avec du soufre (les gants de latex, l'ébonite, les joints toriques, les élastiques), les adhésifs à base de protéines, la laine, certains matériaux (les peintures et

argiles à modeler) et d'autres sources (certaines eaux naturelles, l'industrie des pâtes et papiers, les huiles de chauffage à base de charbon). Des objets (p. ex. le bois) provenant de milieux anaérobies et contaminés par des composés sulfurés réduits attribuables aux bactéries sulfatoréductrices peuvent dégager des gaz qui causent la ternissure, notamment s'ils sont placés dans une vitrine avec des objets en argent. Pour en savoir plus sur les essais de dépistage des composés sulfurés, voir l'annexe 4, p.122.

Il est possible de minimiser la ternissure en protégeant les objets en argent avec une couche de cire ou de vernis-laque ou en les plaçant dans une enceinte fermée avec une substance (p. ex. du charbon activé) qui éliminent les gaz sulfureux.

Le sulfure d'argent est le principal composant de la ternissure noire qui existe naturellement à l'état minéral sous forme d'acanthite (α-Ag_2S). L'acanthite est stable jusqu'à concurrence d'environ 175 °C; au-dessus de cette température, elle se transforme en argentite (β-Ag_2S). L'argentite est stable à haute température (elle ne se décompose pas tant que la température ne dépasse pas 565 °C), mais elle n'existe à température ambiante que si du cuivre est présent dans sa structure. On a relevé sa présence sur de l'argent ancien qui se corrodait avec des objets en cuivre dans un milieu anaérobie. Le sulfure d'argent, qui compte parmi les sels les moins solubles ($K_{sp} = 6 \times 10^{-50}$), se dissout uniquement en présence d'agents complexants (p. ex. thio-urée acidifiée, thiosulfate acidifié, thiosulfate d'ammonium).

La réaction entre l'argent et le soufre qui provoque la ternissure est le fait d'un procédé électrochimique. La demi-réaction anodique proposée est la suivante :

$$2Ag(s) + OH^- + HS^- \rightarrow Ag_2S(s) + H_2O + 2e^-$$

Cette réaction peut se produire (entraînant la formation d'une fine couche de sulfure d'argent) quand les concentrations de sulfure d'hydrogène sont aussi basses que des parties par trillion (ppt). Typiquement, à l'intérieur, les concentrations de sulfure d'hydrogène (50–100 ppt) et de sulfure de carbonyle (300–500 ppt) suffisent amplement à causer la ternissure, dont la vitesse augmente à mesure que le taux d'humidité relative et les concentrations d'autres polluants (p. ex. O_3, NO_2, Cl_2) augmentent aussi. Les alliages d'argent et de cuivre ternissent plus vite que l'argent pur; la vitesse de ternissure augmente avec la concentration en cuivre.

Quand il n'est pas terni, l'argent est très brillant et de couleur argentée (voir l'exemple fourni à la figure 11.5). Lorsque l'argent commence à ternir, la couche de ternissure qui se forme initialement est essentiellement invisible tant qu'elle n'atteint pas environ 10 nm (100 Å) d'épaisseur. À mesure qu'elle épaissit, passant d'environ 10 nm à 100 nm (1000 Å), elle semble colorée (p. ex. jaune, rouge, bleu) à cause de la formation de teintes de polarisation (c.-à-d. l'interférence entre la lumière reflétée par les surfaces externes et internes de la couche de ternissure). Un exemple de ternissure présentant une teinte jaune est fourni à la figure 11.6. Les légères variations de l'épaisseur de la couche de ternissure donnent des teintes irisées. Lorsque l'épaisseur de la couche de ternissure dépasse environ 100 nm, la ternissure devient noire, soit la véritable couleur du sulfure d'argent.

Figure 11.5. Un bol plaqué argent récemment nettoyé (propriété de L. Carlyle, ICC). [Voir planche couleur p. 95.]

Figure 11.6. La couche de ternissure sur ce bol plaqué argent (propriété de L. Carlyle, ICC) est teintée jaune. [Voir planche couleur p. 95.]

Lorsque les conditions propices à la ternissure s'accentuent (p. ex. hausse du taux d'humidité relative ou des concentrations de polluants sulfureux), le sulfure d'argent peut présenter des filaments cristallins que l'on appelle barbes. La formation de ces filaments peut être provoquée en laboratoire, mais on en a relevé aussi sur des objets de musée (voir l'exemple fourni à la figure 11.7).

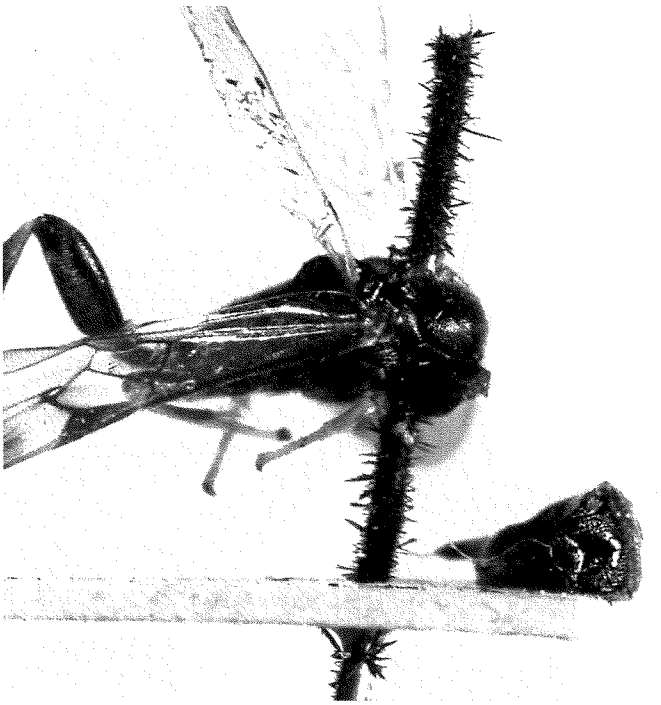

Figure 11.7. Barbes noires de sulfure d'argent formées sur une épingle en argent (ayant servi à monter un spécimen d'insecte). Photographie fournie par le Natural History Museum de Londres.

Sources : Ankersmit (2002); Ankersmit *et al.* (2000); Brimblecombe *et al.* (1992); De Witte (1973/74); Drott (1960); Eggert et Sobottka-Braun (1999); Evans (1981); Hatchett et White (1996); Heller (1983); MacLeod (1991); McNeil et Little (1999); Reedy *et al.* (1999); Sease *et al.* (1997); Selwyn (1990, 2000); Stirling *et al.* (2000); Weisser (1990); Wharton (1989).

Contamination par des chlorures (marques de doigts) : le chlorure de sodium est un des principaux composants de la sueur humaine. Quand des traces de sueur ou d'autres résidus demeurent sur l'argent, les alliages d'argent ou les objets plaqués argent qui ont été manipulés, le chlorure de sodium réagit avec l'argent pour former du chlorure d'argent — composé photosensible qui peut noircir avec le temps. Les objets très polis peuvent donc être maculés de traces de doigts très visibles qui affectent l'esthétique.

Sources : Bailey et Zaccardi (1983).

Résidus de produits de nettoyage : on observe parfois des résidus verts dans les rainures, les lignes ou autres motifs qui décorent les objets en argent. Vraisemblablement, ces résidus proviennent des produits utilisés pour polir l'argenterie, produits qui s'incrustent facilement dans les motifs. Même si la plupart des abrasifs fins qui entrent dans la composition des polis à argenterie en vente libre sont blancs (p. ex. le carbonate de calcium), ces produits contiennent souvent de l'hydroxyde d'ammonium qui lui forme des complexes solubles avec le cuivre. Par conséquent, quand des traces de poli demeurent sur l'objet après qu'il a été nettoyé, l'hydroxyde d'ammonium réagit avec le cuivre présent dans l'argent sterling ou avec le cuivre que contient le métal sous-jacent (à cause de la porosité de l'argenture, le cas échéant). Une fois dissous, le cuivre diffuse dans les résidus de poli et finit par réagir avec les gaz présents dans l'air pour former des sels de cuivre verts (p. ex. hydroxyde et sulfate de cuivre ou carbonate et hydroxyde de cuivre), ce qui cause le verdissement des résidus de poli. Pour en savoir plus sur la réaction entre l'ammoniac et le cuivre, voir le chapitre 6 « Le cuivre ».

Les produits pour polir l'argenterie que l'on trouve dans les magasins contiennent souvent un anti-ternissant [c.-à-d. un composé organique sulfureux dont la formule est RSH, où R correspond à un groupe organique (habituellement une chaîne carbonée de 16 à 18 atomes), S au soufre, et H à l'hydrogène]. Le groupe sulfureux de l'inhibiteur se lie aux atomes d'argent (exposés par le polissage) et fixe les molécules de l'inhibiteur, ce qui permet à l'inhibiteur de former une pellicule sur la surface en argent. Cette pellicule a des propriétés semblables à celles d'une cire et s'oppose à la pénétration des gaz qui causent la ternissure. En revanche, l'emploi d'un anti-ternissant sur l'argent peut causer la réapparition inégale de la ternissure parce que les inhibiteurs ne se lient pas aussi efficacement à la partie en cuivre des alliages d'argent et de cuivre, par rapport à la partie en argent. De plus, la présence d'une couche d'inhibiteur sur l'agent peut entraver l'application et l'adhésion d'une couche de vernis-laque.

Le nettoyage commercial de l'argent par un procédé faisant intervenir une solution de cyanure de sodium ou de potassium peut aussi causer des problèmes de corrosion si des résidus de la solution de cyanure

demeurent sur l'argent. Ainsi, Strahan (source ci-dessous) a identifié de la chalconatronite et du cyanure d'argent, d'ailleurs toxique, sur un objet en argent sterling.

Sources : Lins et McMahon (1993); Long (1999); Selwyn (1997); Selwyn et Costain (1991); Strahan (1986); Wharton *et al.* (1990).

Taches brunes sur les daguerréotypes : on a observé des taches brunes sur les daguerréotypes qui ont été nettoyés avec des agents chimiques pour éliminer la ternissure de l'argent. L'observation au microscope révèle que ces taches semblent avoir une structure cristalline et ressembler à des fleurs. On pense que leur formation est attribuable aux résidus superficiels laissés par les agents chimiques après le nettoyage, habituellement quand des solutions de nettoyage acides à base de thio-urée ont été utilisées.

Sources : Barger et White (1991); Barger *et al.* (1986); Jacobson et Leyshon (1972); Pobboravsky (1978).

CORROSION À L'EXTÉRIEUR

Il est rare de trouver de l'argent à l'extérieur. En plein air, l'argent réagit avec les polluants contenant des composés sulfureux réduits présents dans l'air et ternit à mesure que se forme le sulfure d'argent. Il y a aussi formation de chlorure d'argent si l'argent est exposé à des ions chlorure dans un milieu marin ou des sels de déglaçage.

Source : Selwyn (2000).

CORROSION SOUS COUVERT

L'argent enfoui est susceptible de corrosion grave à cause de l'humidité ambiante et de la présence de sels dissous, particulièrement les ions chlorure dissous. L'argent réagit avec les ions chlorure dissous et forme du chlorure d'argent, qui existe naturellement à l'état minéral sous forme de chlorargyrite. Anciennement appelé cérargyrite, ce matériau est aussi appelé argent corné; il fond à 455 °C. Quoique le chlorure d'argent pur est blanc, quand il contient des impuretés, il peut être gris, brun ou lavande terne. Il est aussi photosensible, ce qui peut poser un problème particulier une fois les objets en argent mis au jour, dans la mesure où l'exposition à la lumière peut noircir le chlorure d'argent. L'argent enfoui peut aussi réagir avec les ions bromure dissous (dus à la décomposition de matières organiques) et former du bromure d'argent.

Lorsqu'il est enfoui dans un milieu anaérobie, l'argent réagit avec le sulfure d'hydrogène dégagé par les bactéries sulfatoréductrices et forme du sulfure d'argent.

Il faut noter que le chlorure d'argent est plus soluble que le sulfure d'argent ($K_{sp} = 2 \times 10^{-10}$ pour le chlorure d'argent).

Sources : Cappel (1997); Costa (2001); Cronyn et Robinson (1990); Oddy et Bradley (1993); Srámek *et al.* (1978); Thompson (1973).

Fragilisation : l'argent ancien peut se fragiliser lorsqu'il a été enfoui pendant longtemps, ce qui en complique la manipulation sécuritaire. Ce phénomène de fragilisation peut être le fait de changements de la microstructure de l'objet ou de la corrosion.

La fragilisation causée par un changement de la microstructure est associée au vieillissement prolongé à des températures relativement basses (comme celles qui caractérisent l'enfouissement) lorsque la précipitation des impuretés présentes affaiblit les joints de grains. Il a été suggéré que le plomb pourrait être la cause la plus vraisemblable de la fragilisation causée par un changement de la microstructure.

La fragilisation causée par la corrosion est attribuable à la ségrégation du cuivre aux joints de grains et à la corrosion intergranulaire résultante, due à l'attaque galvanique ponctuelle. Les zones enrichies de cuivre aux joints de grains sont anodiques, ce qui signifie qu'elles se corrodent de préférence.

Source : Wanhill (2001).

CORROSION GALVANIQUE

L'argent est plus noble que la majorité des métaux communs. Quand il est déposé par placage sur des métaux moins nobles, ces métaux sont susceptibles de corrosion galvanique si la couche d'argent est poreuse ou qu'elle n'est pas bien adhérente. La couche d'argent superficielle constitue une grande zone cathodique; si elle présente des petits trous, ceux-ci ont pour effet de concentrer la demi-réaction anodique en ces points très restreints, ce qui peut causer des piqûres importantes. Si la corrosion se produit sous la couche d'argent, la dilatation des produits de corrosion peut la soulever et même la décoller. Si le métal de base est un alliage de cuivre, on remarque habituellement des produits de corrosion verts, caractéristiques de la corrosion du cuivre. Si un objet fait d'un alliage de cuivre et plaqué d'argent a été enfoui, du chlorure de cuivre(I)

a pu s'accumuler à la surface de l'alliage de cuivre. Comme le chlorure de cuivre(I) est instable quand il est exposé à de l'air humide, il peut causer la maladie du bronze. Pour en savoir plus sur la maladie du bronze, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».

DOMMAGES DUS AU BRASAGE

On déconseille l'emploi de la brasure tendre (alliages de plomb et d'étain) pour réparer les objets en argent. Comme l'or, l'argent se dissout facilement et remarquablement vite au contact de la brasure tendre fondue. Si l'argent est mince, cette dissolution rapide peut causer l'apparition brusque d'un trou indésirable (voir l'exemple à la figure 11.8). La baisse rapide du point de fusion des mélanges d'argent et de plomb est représentée par le diagramme de phases de l'argent et du plomb (figure 11.9). De plus, l'argent forme des composés intermétalliques avec l'étain (p. ex. Ag_3Sn) et la formation d'un excédent de composés intermétalliques à un joint de brasage peut le rendre rugueux, cassant et susceptible de fissures.

Sources : ASM International (1992); Selwyn (2000).

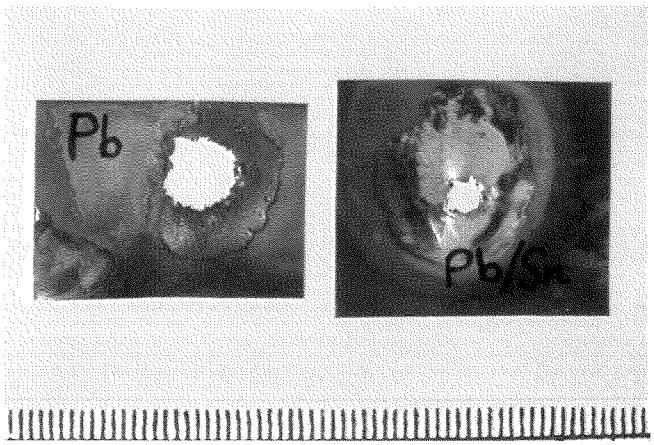

Figure 11.8. Comme le montre cette expérience, l'argent sterling est fortement susceptible de perforation quand on le brase soit avec du plomb pur (Pb), soit avec un mélange à parts égales de plomb et d'étain (Pb/Sn).

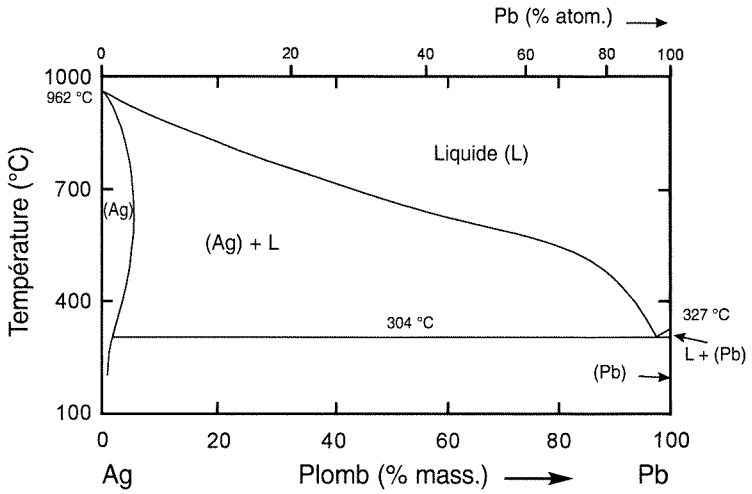

Figure 11.9. Diagramme de la phase d'équilibre de l'argent et du plomb. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique, et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. D'après ASM International (1992).

DÉLAMINAGE DE LA DORURE AU MERCURE

Le traitement thermique prolongé qui caractérise la dorure au mercure de l'argent peut causer la diffusion d'un grand nombre d'atomes d'argent de l'argent sous-jacent (ce qui le rend poreux) à l'or (ce qui cause des boursouflures). La dorure peut alors se séparer de l'argent. Pour en savoir plus sur ce problème, voir le chapitre 7, « L'or ».

Sources : van Langh (2000).

TOXICITÉ

L'argent est un antimicrobien (il est toxique pour des organismes comme *Escherichia coli*), mais il est sans danger pour les êtres humains. On se sert parfois de feuilles d'argent pour couvrir les dragées argentées qui servent à décorer les gâteaux et l'argent colloïdal est utilisé en médecine parallèle. Quoique sans danger, la consommation d'importantes quantités d'argent peut causer une coloration bleue de l'épiderme appellée argyrie.

Sources : Etris (1997).

12 L'ÉTAIN (Sn)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique (g mol-1)	Densité à 20 °C (g cm-3)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique (°C-1)	Intervalle UNS pour les alliages
Sn^{2+}(stanneux) Sn^{4+}(stannique)	118,69	7,31	232	2602	$22,0 \times 10^{-6}$	L13001–L13999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

L'étain compte parmi les plus vieux métaux du monde. À l'état pur, il est de couleur blanc argenté, non magnétique, mou et malléable. On peut facilement le laminer ou l'écrouir, et son point de fusion est plus bas que celui d'autres métaux communs tandis que son point d'ébullition est plus élevé. L'étain n'est pas toxique et ne contamine pas la nourriture. Comme il est trop mou pour se prêter à la majorité des utilisations, il est habituellement allié à d'autres métaux.

Pour plus d'information sur l'étain, voir le site Web de l'International Tin Research Institute (www.itri.co.uk).

Il est bon ici d'ajouter une note quant à l'utilisation du terme «étain» en français. Ce terme est souvent utilisé pour décrire des objets qui sont composés en fait d'un alliage d'étain appelé *pewter* en anglais. Cet alliage incluait autrefois du plomb, mais ce n'est plus le cas de nos jours. On trouve aussi le terme «étains» pour traduire *pewter* dans certains textes. Dans le présent document, le terme «étain» désigne le métal et les termes «alliage d'étain *pewter*» l'alliage en question.

Sources : Gaver (1997); Murphy (2000); Waite (1992).

PHASES DE L'ÉTAIN PUR

Il existe deux formes allotropiques (c.-à-d. formes physiques) de l'étain selon la température : la phase β (étain blanc) existe entre 13 et 232 °C tandis que la phase α (étain gris) existe à des températures inférieures à 13 °C.

La phase β de l'étain est la mieux connue. Cet étain est mou, malléable, lustré et caractérisé par une structure fortement cristalline. Une tige ou barre d'étain blanc, sous l'effet de la pliure, émet un crissement ou craquement caractéristique que l'on appelle « cri de l'étain » et qui est attribuable au frottement ou au bris des cristaux.

La phase α de l'étain est fragile et peu résistante. Cet étain est créé lorsque l'étain blanc est ramené à des températures basses. Cette transformation se produit théoriquement à 13 °C, mais en réalité, la température doit être inférieure à 0 °C (habituellement avec une exposition prolongée à -40 °C). Cette transformation est difficile à amorcer et se produit lentement. Elle est gravement retardée, voire même empêchée, par la présence de certaines impuretés dans l'étain (p. ex. bismuth, antimoine, plomb), même en petites quantités. En effet, une concentration de plomb aussi basse que 0,1 % massique peut prévenir la transformation de l'étain blanc en étain gris.

Quand l'étain blanc (phase β) se transforme en étain gris (phase α), sa densité passe de 7,31 à 5,84 g cm^{-3}. Comme la phase α est moins dense que la phase β, la formation de la phase α cause la dilatation de l'étain qui devient alors pulvérulent (poudre grise grossière et friable) et se boursoufle ou se fissure. Cette détérioration de l'étain lors du changement de phase est appelée « peste (ou lèpre) de l'étain » et son apparence ressemble fortement à la corrosion atmosphérique. D'ailleurs, les cas de peste de l'étain sont généralement attribuables à la corrosion atmosphérique normale exacerbée par un taux d'humidité relative élevé et la présence de polluants. Cependant, un cas de peste de l'étain a été récemment confirmé par Lipcsei *et al.* (2002) qui ont identifié (par diffraction des rayons X) la phase α de l'étain sur des barres d'étain recouvrées des eaux froides où repose l'épave de l'*Ulu Burun* en Turquie.

Sources : Gilberg (1991); Lihl (1962); Lipcsei *et al.* (2002); Payton (1987); Plenderleith et Organ (1953); Smith (1986).

ORIGINE

À l'état naturel, l'étain existe pratiquement exclusivement sous forme de cassitérite; on l'extrait en faisant fondre la cassitérite à 1127 °C dans des conditions de réduction dans un haut fourneau ou un four à réverbère. On trouve d'anciennes mines d'étain en Turquie, en Allemagne, en Espagne, en France et en Angleterre. Au Canada, la production commerciale de l'étain remonte à 1941, à Trail (C.-B.). La romarchite et l'hydroromarchite, minerais de l'étain, ont été identifiés par le Musée royal de l'Ontario de Toronto en 1971; leur nom est dérivé du nom de cet établissement (en anglais, Royal Ontario Museum ou ROM).

Sources : Earl (1991); Gaver (1997); Organ et Mandarino (1971).

EMPLOI

L'emploi de l'étain remonte à 3200–3500 avant J.-C. La première utilisation du fer étamé date de l'âge du fer et elle était répandue à l'époque des Romains. Au Moyen Âge, on se servait de l'alliage d'étain *pewter* pour fabriquer des objets utilitaires (p. ex. plats, lampes) tandis que les ferblantiers se servaient d'acier étamé pour fabriquer de la vaisselle. La fabrication commerciale du fer-blanc a débuté vers le XVII^{e} siècle.

De nos jours, on trouve l'étain dans les brasures et dans divers métaux blancs (métaux antifriction, alliage d'étain *pewter*, métal anglais). Il est communément utilisé pour plaquer le cuivre et le fer, particulièrement pour la fabrication de boîtes de conserve en acier pour les aliments (parce qu'il est non toxique), ainsi que comme matériau de toiture résistant qui peut durer entre 50 et 100 ans à condition d'être repeint régulièrement. (À noter que le terme « plafond en fer-blanc » est quelque peu fautif dans la mesure où les feuilles décorées appliquées aux plafonds sont généralement en fer peint, et non en fer-blanc.) Les composés d'étain servent aussi à rendre le verre opaque ou à le rougir (on fabrique du verre blanc opaque par ajout d'oxyde d'étain en poudre; le verre rubis est obtenu par ajout d'un pigment d'étain et d'or appelé pourpre de Cassius). Le sulfure d'étain(IV), de couleur doré, peut aussi servir à fabriquer un pigment doré appelé or mussif.

Sources : Corfield (1985); Gaver (1997); Gayle et Look (1992); Hull (1992); Penhallurick (1986); Thornton (2000).

ALLIAGES ET PLACAGE

L'étain est souvent allié à d'autres métaux, l'alliage d'étain *pewter* comptant parmi les plus communs de ces alliages. L'alliage d'étain *pewter* ancien est un alliage d'étain et de plomb tandis que la version moderne est un alliage d'étain et d'antimoine. Certaines caractéristiques générales des alliages d'étain et de plomb et des alliages d'étain et d'antimoine sont abordées ci-dessous et des exemples de leurs utilisations sont fournis. L'étain peut aussi être ajouté au cuivre pour former un alliage de cuivre appelé bronze. Pour plus de renseignements sur le bronze, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».

ALLIAGES D'ÉTAIN ET DE PLOMB

Le plomb est l'un des métaux le plus communément allié à l'étain. Une description de cet alliage, ainsi que le diagramme de phases du plomb et de l'étain (Figure 9.1, p. 129), ont été présentés plus tôt au chapitre 9, « Le plomb ».

Brasure : l'étain et le plomb se combinent facilement pour former un groupe d'alliages dont le point de fusion est relativement bas (c.-à-d. des alliages qui fondent à moins de 450 °C) que l'on appelle brasures tendres. Ces alliages peuvent aussi contenir de petites quantités d'autres éléments (p. ex. bismuth, cadmium, argent et antimoine). Le tableau 12.1 contient deux exemples de brasures à base d'étain et de plomb.

Les composants électroniques sont souvent réunis avec des brasures d'étain et de plomb qui contiennent une forte proportion d'étain. Ces brasures fondent à basses températures, ce qui est nécessaire pour éviter d'endommager les composants. De plus, elles sont plus conductrices que les brasures tendres à forte teneur en plomb et elles gèlent rapidement, ce qui accélère le montage. Par souci pour la santé humaine, vu la toxicité du plomb, on tente actuellement d'éliminer l'emploi des brasures à base de plomb dans l'industrie de l'électronique. Pour plus d'information sur les brasures à forte teneur en plomb, voir le chapitre 9, « Le plomb ».

TABLEAU 12.1. BRASURES À BASE D'ÉTAIN ET DE PLOMB

Étain (% mass.)	Plomb (% mass.)	Point de fusion (°C)	Numéro UNS	Emplois
63	37	183	L13630	brasage électronique (eutectique)
60	40	183–190	L13600	brasage électronique (brasage fin)

Pendant le brasage, la brasure fond et s'écoule sur le métal sous-jacent dont elle mouille la surface. Le métal sous-jacent réagit alors en se dissolvant partiellement dans la brasure liquide. Plusieurs métaux présentent une solubilité appréciable dans l'étain en fusion, particulièrement l'or et l'argent. À mesure que la couche de brasure en fusion adjacente au métal sous-jacent se sature de métal fondu, la précipitation des composés intermétalliques s'amorce. L'étain que contient la brasure à base de plomb et d'étain liquide réagit avec maints métaux communs brasés et forme des composés intermétalliques (voir tableau 1.3, p. 8); par contre, le plomb que contient la brasure ne réagit pas avec la majorité des métaux communs, mais forme cependant des composés intermétalliques avec l'or (p. ex. Au_2Pb, $AuPb_2$ et $AuPb_3$).

La formation de ces composés intermétalliques à l'interface de brasage crée une liaison métallurgique et un joint de brasage solides. Par exemple, quand le cuivre est brasé avec une brasure d'étain et de plomb, il se forme deux couches de composés intermétalliques : une couche de la phase ε (Cu_3Sn) adjacente au cuivre et une couche de la phase η (Cu_6Sn_5) par-dessus la phase ε (pour plus d'information, voir le diagramme de phases du cuivre et de l'étain fourni à la figure 6.3, p. 60). Ces composés intermétalliques croissent à un rythme élevé jusqu'à solidification de la brasure. Parce que les composés intermétalliques ont tendance à être cassants, le joint de soudure peut être rugueux et cassant si les couches de composés intermétalliques sont trop épaisses.

Sources : Meeks (1993b); Murphy (2000); Tu et Zeng (2001).

Figure 12.1. Chopes en alliage d'étain pewter *au plomb de différents volumes (¼ gill, ½ chopine, gill et ½ gill) appartenant à C. Gruchy (un ancien directeur général de l'ICC). [Remarque : 1 gill = ¼ chopine.]*

Alliage d'étain pewter *ancien (au plomb)* : à l'origine, l'alliage d'étain *pewter* était fabriqué avec de l'étain et du plomb, et on parle parfois d'alliage d'étain *pewter* au plomb pour le distinguer de l'alliage d'étain moderne (qui théoriquement ne contient pas de plomb). L'alliage d'étain ancien romain titrait environ 70 % massique d'étain et 30 % massique de plomb. L'alliage d'étain *pewter* au plomb était facile à couler, mais non à façonner. Il est devenu l'un des métaux les plus communément utilisés pour la fabrication d'objets de tous les jours en Europe au Moyen Âge et son emploi pour la fabrication d'objets utilitaires, tels vaisselle, lampes, bougeoirs et chopes (voir la figure 12.1) était très répandu.

En Angleterre, au XV^{e} siècle, le contrôle de la production de l'alliage d'étain *pewter* a été cédé à la Worshipful Company of Pewterers; dès lors, des corporations britanniques imposèrent des normes rigoureuses régissant la production de cet alliage. Les trois principales nuances qu'elles ont définies sont reprises dans le tableau 12.2.

TABLEAU 12.2. NUANCES DE L'ALLIAGE D'ÉTAIN *PEWTER* ANCIEN

Nuances de l'alliage d'étain *pewter* ancien	Composition approximative	Emplois
Qualité fine ou placage (*fine* ou *plate*)	fort titre d'étain (~85 % mass.) faible titre de plomb (~10 % mass.) un peu de cuivre	couverts (assiettes, plats)
Bagatelle (*trifle*)	fort titre d'étain faible titre de plomb (jusqu'à 4 % mass.)	articles creux (bols, chopes)
Commun (*Lay* ou *Ley*)	fort titre d'étain fort titre de plomb (jusqu'à 15 % mass.)	articles non utilisés pour l'alimentation (mesures pour les alcools)

En Angleterre et aux États-Unis, les objets en alliage d'étain *pewter* sont souvent poinçonnés de la marque du fabricant. Maints ouvrages abordent en détail les fabricants d'objets en alliage d'étain ancien et leurs poinçons. Pour plus d'information sur la fabrication de l'alliage d'étain ancien, voir le site Web de la Pewter Society (www.members.aol.com/pewtrsocty/).

L'alliage d'étain au plomb a été utilisé jusqu'au XIX^{e} siècle, après quoi il a été remplacé par le métal anglais (alliage d'étain et d'antimoine).

TABLEAU 12.3. ALLIAGES D'ÉTAIN ET D'ANTIMOINE

Nom ou description de l'alliage	Numéro UNS	Étain (% mass.)	Antimoine (% mass.)	Cuivre (% mass.)	Zinc (% mass.)
alliage d'étain *pewter* moderne	L13963	95–98	1–3	1–2	max 0,005
brasure d'étain et d'antimoine	L13950	95	4,5–5,5	max 0,08	max 0,005
alliage d'étain *pewter* moderne (moulage)	L13911	90–93	6–8	0,25–2	max 0,005
métal anglais	—	88,5	7,1	3,5	0,9
alliage antifriction de métaux blancs	L13840	83–85	7,5–8,5	7,5–8,5	max 0,005
alliage d'étain conçu pour le moulage sous pression	L13820	80–84	12–14	4–6	max 0,01

Sources : Child (1988); Cotterell (1963); Hull (1992); Laughlin (1969); Nadolski *et al.* (1987).

Tuyaux d'orgue : divers alliages d'étain et de plomb servent à fabriquer des tuyaux d'orgue et il n'est pas rare de constater que les tuyaux d'un même instrument sont faits de matériaux différents, selon la qualité du son recherché. Ainsi, on emploie souvent un alliage de 95 % massique d'étain et 5 % massique de plomb pour les plus gros tuyaux tandis que l'on modifie le timbre des autres en réduisant la teneur en étain et en augmentant celle de plomb. Le métal en fusion est d'abord coulé en feuilles qui sont ensuite roulées pour former les tuyaux et brasées pour les empêcher de se dérouler. Au Canada, une entreprise vieille d'un siècle établie à Saint-Hyacinthe (Qc), soit Casavant-Frères, continue de fabriquer des grands orgues. Pour plus d'information sur cette entreprise, voir le site Web de Casavant-Frères (www.casavant.ca); pour en savoir plus sur la conservation et l'entretien des orgues en général, voir le site Web du New South Wales Heritage Office (www.heritage.nsw.gov.au/nav.htm).

Sources : Friesel et Karlsson (1999); Kinsela (1983).

ALLIAGES D'ÉTAIN ET D'ANTIMOINE

L'antimoine est un autre métal souvent allié à l'étain. Plusieurs exemples d'alliages d'étain et d'antimoine, avec leur composition approximative, sont fournis dans le tableau 12.3.

Les alliages d'étain et d'antimoine sont blanc argenté (p. ex. alliages antifriction et de moulage, l'alliage d'étain *pewter* moderne et métal anglais) et, pour cette raison, on les appelle « métaux blancs » quoique le terme puisse aussi être employé au sens général pour décrire les alliages de coloration blanchâtre dont le point de fusion est relativement bas.

Métal anglais : vers 1769, J. Vickers met au point un alliage d'étain nouveau et amélioré, le métal anglais. Ce nouvel alliage contient principalement de l'étain (~90 % massique) avec un peu d'antimoine et de cuivre. Il est plus durable et susceptible de coulage que l'alliage d'étain *pewter* au plomb original. Il est aussi malléable, ductile, susceptible d'être façonné en feuilles par écrouissage et n'exige pas de recuit après la fabrication.

Sources : Child (1988); Hull (1992).

Alliage d'étain pewter *moderne* : les alliages qui entrent dans la composition de l'alliage d'étain *pewter* moderne ressemblent aux compositions anciennes du métal anglais. Ils contiennent typiquement 90 à 98 % massique d'étain, 1 à 8 % massique d'antimoine et 0,5 à 3 % massique de cuivre. Cet alliage sert à fabriquer des menus objets, par exemple des chopes, des bougeoirs, des assiettes décoratives, des plaques, des figurines ou modèles réduits et des bijoux (lesquels, pour des raisons de toxicité, ne doivent absolument pas contenir de plomb). Deux exemples (numéros UNS L13911 et L13963) de cet alliage sont mentionnés dans le tableau 12.3.

Brasure : les préoccupations concernant la santé et la sécurité liées à l'emploi de brasures tendres à base de plomb ont engendré la mise au point de nouvelles brasures tendres qui ne contiennent pas de plomb. Ainsi, la brasure d'étain et d'antimoine (numéro UNS L13950), qui fond entre 233 et 240 °C et est utilisée en plomberie, est un exemple de ces nouvelles brasures.

Alliages de moulage : les alliages d'étain et d'antimoine se prêtent à la coulée à basses températures et conviennent particulièrement bien pour les petits ouvrages détaillés. Les soldats d'étain et autres miniatures sont fabriqués avec un alliage d'étain conçu pour le moulage sous pression, comme

l'alliage L13820 (c.-à-d. des alliages qui se prêtent à la coulée dans des moules métalliques). D'autres alliages d'étain et d'antimoine sont utilisés pour couler les bijoux de fantaisie.

Alliages antifriction (métal antifriction) : en 1839, I. Babbitt dépose le brevet de divers alliages de métaux blancs contenant principalement de l'étain allié avec de l'antimoine et du cuivre et destinés à servir de matériau antifriction pour doubler les coquilles de palier d'acier ou de bronze. Il découle de ses recherches une gamme d'alliages antifriction (commercialisés dans le monde anglophone sous l'appellation *babbitt metal*). Ces alliages sont communément employés pour les paliers à film de lubrifiant : ils réduisent la friction et permettent le mouvement de lourdes pièces rotatives. Les alliages antifriction peuvent présenter une forte teneur en étain ou en plomb, mais tous présentent la structure caractéristique formée de composés intermétalliques durs dans une matrice relativement molle et tous peuvent être utilisés à des températures inférieures à 175 °C.

Les alliages antifriction modernes à base d'étain titrent habituellement 5 à 8 % massique d'antimoine et 3 à 8 % massique de cuivre. C'est le cas notamment de l'alliage antifriction portant le numéro UNS L13840 qui est mentionné dans le tableau 12.3. La microstructure consiste en une matrice molle (soit une solution solide d'antimoine dans l'étain) remplie de petites particules dures (le mélange de cuivre et d'étain en phase η). Le fait d'augmenter la teneur en cuivre augmente la quantité de cette phase intermétallique cuivre-étain tandis que le fait d'augmenter la concentration d'antimoine à plus de 7,5 % massique encourage la formation d'un composé intermétallique antimoine–étain (SbSn).

Les alliages antifriction modernes à base de plomb contiennent habituellement 9 à 16 % massique d'antimoine et jusqu'à 12 % massique d'étain. La microstructure consiste en un mélange mou de ces trois métaux et en des particules dures du composé intermétallique antimoine–étain. Ces alliages, moins coûteux que ceux à base d'étain, remplacent souvent ces derniers.

Sources : Booser (1992); Gaver (1997).

MIROIRS À L'AMALGAME D'ÉTAIN

Il fut un temps où l'on se servait d'amalgames d'étain pour former un revêtement réfléchissant sur le verre pour fabriquer des miroirs. Ces miroirs ont été en usage depuis le XVI[e] siècle jusqu'au début du XX[e] siècle, lorsqu'ils ont été supplantés par les miroirs à dos en argent. Le revêtement réfléchissant des miroirs à l'amalgame d'étain contient deux phases, l'une liquide, riche en mercure, et l'autre solide, riche en étain (c.-à-d. l'une des phases intermétalliques γ, δ ou ε de l'étain-mercure). Le diagramme de phases de l'étain et du mercure est reproduit à la figure 12.2. Le pouvoir réfléchissant est principalement le fait de la phase liquide riche en mercure en contact avec le verre. On s'est aussi servi des amalgames d'étain pour imiter les incrustations en argent sur les meubles en bois.

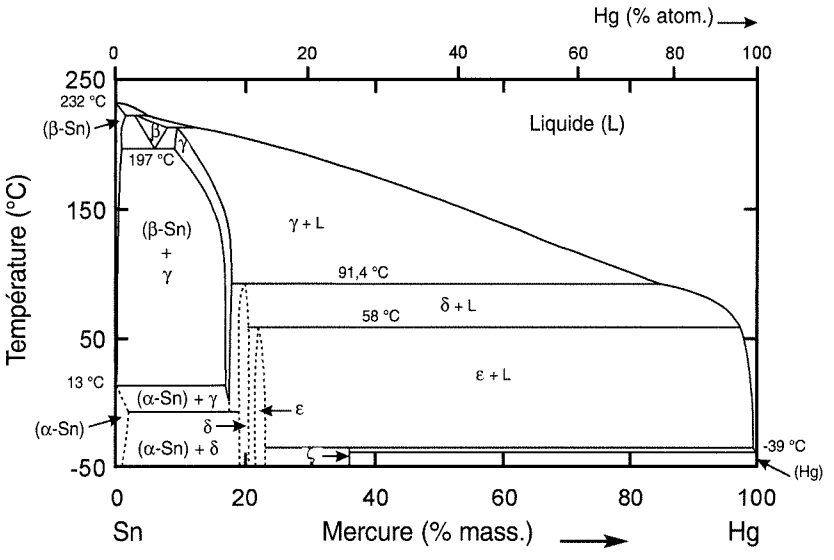

Figure 12.2. Diagramme de la phase d'équilibre de l'étain et du mercure. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et celle du haut, en pourcentage atomique. Les composés intermétalliques ont la composition suivante : phase γ = ~Sn_8Hg; phase δ = ~Sn_7Hg; et phase ε = ~Sn_6Hg. D'après ASM International (1992).

Sources : ASM International (1992); Corbeil (1998); Hadsund (1993).

ALLIAGES DE CUIVRE À PLACAGE D'ÉTAIN (CUIVRE ÉTAMÉ)

Étamage au mercure (étamage au feu): les Romains se servaient déjà des amalgames d'étain pour étamer les alliages de cuivre. Pour ce faire, on commençait par chauffer l'étain et le mercure jusqu'à obtenir un mélange homogène qui était ensuite refroidi. L'amalgame ainsi formé contenait deux phases : l'une liquide, riche en mercure, et l'autre solide, riche en étain (c.-à-d. l'une des phases intermétalliques γ , δ ou ε). On étalait cet amalgame sur la

surface d'un alliage de cuivre qui était ensuite chauffé afin de forcer la décomposition de l'amalgame (à environ 214 °C) et ainsi éliminer pratiquement tout le mercure (qui bout à 357 °C). L'étain en fusion restant réagissait avec la surface de l'alliage de cuivre pour former des composés intermétalliques de cuivre et d'étain (p. ex. phases ε et η). (Voir le diagramme de phases du cuivre et de l'étain à la figure 6.3, p. 60.)

Sources : Kossolapov et Twilley (1994); Meeks (1986, 1993a, 1993b); Oddy et Bimson (1985).

Essuyage et immersion à chaud : dans l'antiquité, les récipients de cuisson en cuivre étaient souvent étamés pour éviter que le cuivre ne gâche les aliments. La couche d'étain était appliquée par essuyage ou immersion à chaud.

Dans le cas de l'essuyage, on fait fondre l'étain sur une surface de cuivre propre et couverte de flux, puis on essuie l'excès d'étain en fusion avec un linge. Le cuivre superficiel réagit avec l'étain pour former des cristaux angulaires de composés intermétalliques; la phase ε intermétallique précipite à la surface de cuivre puis est couverte d'une couche de la phase η. La surface étamée qui résulte est de couleur argentée, mais elle est terne et mate. Il suffit de la polir pour obtenir une surface brillante et réfléchissante.

Dans le cas de l'immersion à chaud, l'alliage de cuivre est chauffé, couvert de colophane qui fait office de flux puis porté à une température tout juste supérieure au point de fusion de l'étain. Il est ensuite trempé rapidement dans un bain d'étain en fusion puis on laisse l'excès d'étain s'écouler. Les composés intermétalliques (p. ex. phases ε et η) qui se forment sont couverts par une couche d'étain non allié, ce qui donne une surface lisse, réfléchissante et argentée. Parce que la surface est couverte par cette mince couche d'étain mou qui recouvre les composés intermétalliques plus durs, les alliages étamés de cette façon s'égratignent facilement.

Sources : Meeks (1993b); Oddy et Bimson (1985).

Électrodéposition : l'électrodéposition est la méthode employée de nos jours pour étamer le cuivre (p. ex. étamage des ustensiles de cuisine en cuivre). Certains signes révèlent qu'un procédé électrochimique aurait aussi été employé autrefois pour étamer des épingles en laiton. On pense que le procédé faisait intervenir l'ébullition d'un alliage de cuivre dans une solution de tartrate de potassium additionnée de granules d'étain ou de morceaux de papier d'étain.

Sources : Meeks (1993b); Oddy et Bimson (1985).

Exsudation d'étain : l'exsudation d'étain est un matériau riche en étain qui peut se présenter à la surface des alliages de cuivre et d'étain coulés refroidis rapidement. Quoique le procédé n'est pas intentionnel, la surface obtenue est argentée et peut ressembler à un étamage délibéré. Pour plus d'information sur l'exsudation d'étain, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».

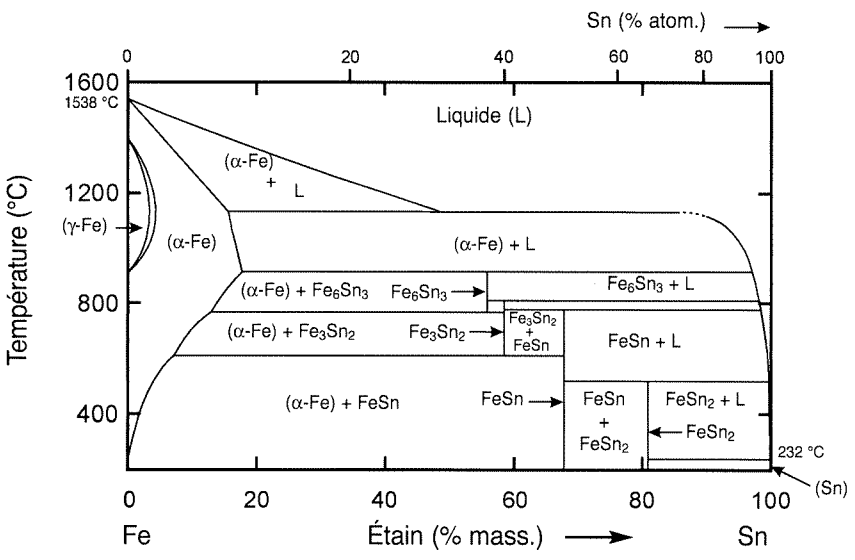

Figure 12.3. Diagramme de la phase d'équilibre du fer et de l'étain. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et celle du haut en pourcentage atomique. $FeSn_2$ est parfois appelé la phase θ et FeSn, la phase η. D'après ASM International (1992).

FER ÉTAMÉ

Essuyage et immersion à chaud : il est possible d'appliquer une couche d'étain à la surface du fer; pour ce faire, on nettoie le fer, on le couvre d'un couche de flux puis on le plonge dans un bain d'étain ou d'un alliage d'étain et de plomb en fusion (à noter que cette technique ne permet pas de recouvrir le fer avec du plomb pur). Un autre procédé, dit de « placage par fusion », consiste à répandre de la limaille d'étain sur une surface en fer propre et recouverte de flux, puis à la chauffer pour faire fondre l'étain. Enfin, une autre variante appelée « l'essuyage » consiste à frotter de l'étain (sous forme de bâtonnet ou de poudre) sur une surface préparée qui est assez chaude pour faire fondre l'étain. Peu importe la technique employée pour appliquer l'étain en fusion, la phase θ

(soit le composé intermétallique $FeSn_2$) se forme à l'interface par diffusion de l'étain dans le fer (voir le diagramme de phases de l'étain et du fer fourni à la figure 12.3). Le fer plaqué d'étain ainsi obtenu est appelé fer-blanc ou fer étamé.

Sources : ASM International (1992); Corfield (1988); Meeks (1993b); Murphy (2000).

Électrodéposition : le fer-blanc utilisé pour fabriquer les boîtes de conserve modernes est obtenu par électrodéposition, procédé qui a commencé à remplacer l'immersion à chaud à compter des années 1930. Le fer est une feuille d'acier doux à faible teneur en carbone. Après le placage, l'étain passe par un stade de fusion momentanée avant d'être rapidement refroidi dans l'eau. Le refroidissement a pour effet de transformer le revêtement mat en une surface brillante et réfléchissante et permet la formation d'une couche de la phase θ.

Sources : Meeks (1993b); Murphy (2000).

CORROSION

Quand l'étain pur est exposé à de l'air sec et propre, il forme une couche d'oxyde stable qui préserve pendant longtemps son lustre blanc argenté. Par contre, si le milieu est humide, la couche d'oxyde superficielle épaissit et l'étain vire au gris mat. Certains minéraux et produits de corrosion de l'étain dont il est question dans ce chapitre sont énumérés dans le tableau 12.4.

Sources : Gaver (1997); Organ et Mandarino (1971); Turgoose (1985).

CHIMIE DES SOLUTIONS

Les états d'oxydation de +2 (Sn^{2+}) et de +4 (Sn^{4+}) sont les principaux états d'oxydation de l'étain.

Les demi-réactions anodique et cathodique initiales s'expriment ainsi :

Demi-réaction anodique : $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Réaction nette : $Sn(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Sn^{2+} + 2OH^-$

L'étain est raisonnablement stable quand il est exposé à des solutions aqueuses dont le pH se situe entre 3 et 10 [la surface se couvre d'abord d'une mince couche d'oxyde d'étain(II) dont l'oxydation peut se poursuivre en oxyde d'étain(IV)]. Toutefois, comme il est amphotère, l'étain se corrode quand le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 10. Quand le pH est bas (milieu acide), l'étain se dissout en ions Sn^{2+} ou Sn^{4+} tandis que quand le pH est élevé (milieu alcalin), il se dissout en ions $Sn(OH)_6^{2-}$ ou $Sn(OH)_3^-$. L'étain est aussi susceptible de corrosion quand il est exposé à des ions chlorure, qui forment des complexes solubles avec les ions d'étain(II) et d'étain(IV).

Sources : Gaver (1997); Turgoose (1985).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

L'étain et les alliages à forte teneur en étain sont généralement gris [y compris l'allliage d'étain *pewter* au plomb qui est également gris, quoique plus mat]. La teinte de gris dépend des proportions relatives de deux oxydes d'étain, soit l'oxyde d'étain(II), qui est noir, et l'oxyde d'étain(IV), qui est blanc. L'étain peut aussi foncer s'il est exposé à des polluants, particulièrement le sulfure d'hydrogène, en raison de la formation de sulfures d'étain colorés. La présence d'ions chlorure peut être propice à la corrosion ponctuelle de l'étain et causer la formation de taches noires d'oxyde d'étain. L'étain n'est généralement pas susceptible des problèmes de corrosion graves auxquels sont sujets maints autres métaux quand ils sont exposés à des acides

TABLEAU 12.4. MINÉRAUX D'ÉTAIN ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
oxyde d'étain(II)	romarchite	SnO	noir
hydroxyde et oxyde d'étain(II)	hydroromarchite	$Sn_3O_2(OH)_2$	blanc
oxyde d'étain(IV)	cassitérite	SnO_2	blanc
sulfure d'étain(II)	herzenbergite	SnS	noir
sulfure d'étain(II,IV)	ottemannite	Sn_2S_3	gris
sulfure d'étain(IV)	berndtite	SnS_2	jaune foncé-brun
hydroxyde d'étain(IV) et de magnésium	schoenfliesite	$MgSn(OH)_6$	blanc

organiques volatils, quoique l'élément plomb des alliages d'étain et de plomb [p. ex. alliage d'étain *pewter* au plomb] le soit. Le cas échéant, il peut s'agir de corrosion active entraînant la formation d'une substance poudreuse blanche (habituellement du carbonate et hydroxyde de plomb) à la suite de l'exposition à l'humidité et à des acides organiques volatils. Pour plus d'information sur la corrosion active du plomb, voir le chapitre 9, « Le plomb ».

Sources : Child (1988); Leidheiser (1971); Murphy (2000); Turgoose (1985).

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

L'étain pur et les alliages d'étain se trouvent rarement à l'extérieur. Cependant, le fer étamé qui sert à couvrir les toitures et les alliages d'étain et de plomb qui servent à fabriquer les tuyaux d'orgue dans les églises peuvent être exposés à des milieux humides et froids où l'humidité peut se condenser sur leur surface. Quand les alliages d'étain sont exposés à des milieux très humides, ils se corrodent et finissent par se couvrir d'un mélange d'oxyde d'étain(II), qui est noir, et d'oxyde d'étain(IV), qui est blanc. La surface brillante qu'ils présentent quand ils sont neufs perd son éclat et devient grise et la texture est granulaire. Les alliages d'étain conservent généralement leur apparence brillante plus longtemps dans les régions rurales, par rapport aux environnements marins ou industriels où ils risquent davantage d'être exposés à des ions chlorure et à des polluants. On a constaté la présence de produits de corrosion blancs [que l'on pense être de l'oxyde d'étain(IV)] à des endroits qui sont à l'abri de la pluie. Si des oxydes d'étain se forment dans les fissures ou les pores du métal, le gain de volume peut exercer une contrainte sur le matériau environnant qui risque alors de se détacher du métal sous-jacent relativement mou. Un cadran solaire en étain (datant d'environ 1512) qui s'est corrodé après une longue exposition à l'extérieur est présenté aux figures 12.4 et 12.5.

Sources : Leidheiser (1971); Warwick (1982).

CORROSION SOUS COUVERT

Les alliages d'étain qui ont été enfouis sont habituellement couverts de pustules caractéristiques ou de boursouflures ressemblant à des verrues qui masquent des trous ou de piqûres profondes. On pense que les boursouflures sont causées par la dilatation des produits de corrosion qui se sont formés dans les fentes et fissures du métal, dilatation qui cause l'expansion du matériau environnant relativement mou. La corrosion de l'étain peut aussi se présenter sous forme d'exfoliation laminaire des couches superficielles, de fractures ou de fentes ou de trous ressemblant à un cratère qui sont remplis de produits de corrosion pulvérulents.

Quand on retire des alliages d'étain qui ne contiennent pas de plomb (étain allié avec de l'antimoine et du cuivre) d'emplacements marins bien aérés, ils présentent habituellement une corrosion très poussée sous forme d'oxyde d'étain(IV), de produits de corrosion du cuivre et de composés intermétalliques d'étain et d'antimoine résiduels non corrodés (la corrosion est très poussée parce que l'oxyde d'étain qui se forme initialement ne constitue pas une barrière efficace et admet la progression intensive

Figure 12.4. Un cadran solaire en étain (datant d'environ 1512) corrodé après avoir été retiré de son environnement en plein air et mis en réserve à Arc'Antique à Nantes (France).

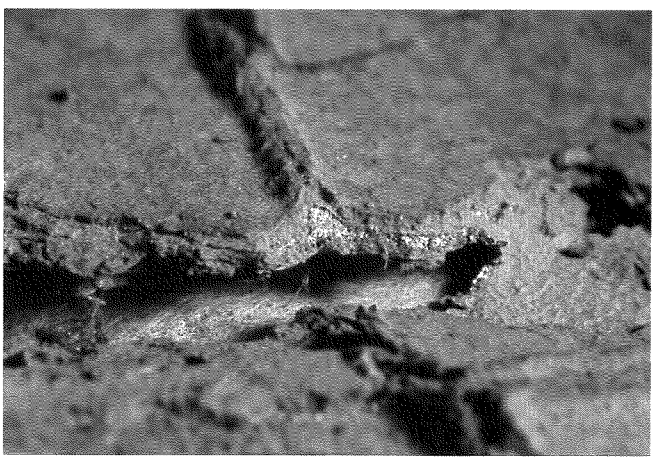

Figure 12.5. Gros plan des fissures et de la corrosion présentes sur le cadran solaire en étain présenté à la figure 12.4. Photographie par J.G. Aubert 10/96, fournie par Arc'Antique.

de la corrosion). On a parfois relevé la présence du minéral schoenfliesite sur l'étain corrodé provenant de milieux marins aérobies. Si la pénétration d'oxygène est restreinte, des composés d'étain(II) ou des composés mixtes d'étain(II) et d'étain(IV) peuvent être présents (voir MacLeod, 1991; MacLeod et Wozniak, 1997). Si le milieu est anaérobie, les alliages d'étain sont souvent bien préservés par une couche protectrice de sulfures d'étain.

Les alliages d'étain qui contiennent du plomb [p. ex. l'alliage d'étain *pewter* au plomb] sont relativement résistants à la corrosion en milieu marin. Ils sont souvent protégés par les produits de corrosion du plomb — soit le sulfate de plomb (dans un milieu aérobie) ou le sulfure de plomb (dans un milieu anaérobie).

Sources : Child (1988); Leidheiser (1971); Lihl (1962); MacLeod (1984, 1991); MacLeod et Wozniak (1997); Murphy (2000); North (1987); North et MacLeod (1987); Payton (1987); Turgoose (1985).

TACHE JAUNE

Si des feuilles d'étain ou de fer-blanc sont laissées empilées les unes sur les autres pendant plusieurs mois dans un milieu où l'humidité ambiante est relativement élevée, une pellicule jaune adhérente se forme à la surface. Cette tache jaune est due à la formation d'oxyde d'étain dans des piles à concentration d'oxygène.

Source : Murphy (2000).

CORROSION GALVANIQUE

Fer étamé : tant que la couche d'étain ne présente pas d'imperfections, elle se corrode de la même façon que l'étain pur (c.-à-d. qu'elle est relativement stable) et qu'elle fait office de barrière physique qui protège le fer sous-jacent de la rouille. Toutefois, comme l'étain est plus noble que le fer, il se crée une cellule galvanique si la couche d'étain est imparfaite ou endommagée de sorte que le fer est exposé. Le cas échéant, le fer fait l'objet d'une corrosion accélérée en présence d'humidité en raison de l'action galvanique entre l'étain et le fer. Le fer agit comme anode et la rouille se forme tel qu'illustré à la figure 12.6.

Source : Murphy (2000).

Intérieur des boîtes de conserve en fer étamé : il se produit habituellement un renversement des

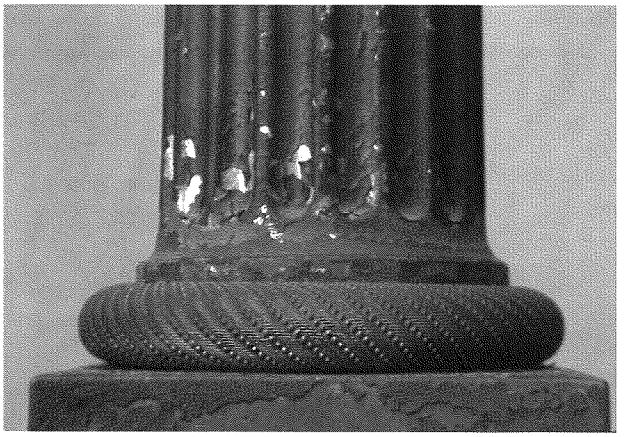

Figure 12.6. Corrosion du fer sur une lampe en alliage d'étain peinte provenant d'une maison historique située sur le bord de la mer. Photographie par Lisa Ellis, fournie par le Collections Department de la Society for the Preservation of New England Antiquities (SPNEA). [Voir planche couleur p. 96.]

potentiels relatifs de l'étain et du fer dans un contenant en fer étamé scellé, surtout si le contenu est acide (p. ex. acides provenant de fruits comme l'acide citrique, tartrique ou malique). Dans les conditions de pH et d'anaérobie du contenant, le revêtement en étain agit comme anode et l'étain se corrode plutôt que le fer. Quoique l'étain et le fer soient tous les deux non toxiques, ils peuvent changer le goût et l'apparence des aliments c'est pourquoi il est important, dans le secteur de la conserve, de veiller à ce que les concentrations d'ions dissous demeurent faibles. Par conséquent, même si la couche d'étain se corrode très lentement, l'intérieur des boîtes de conserve en fer étamé est souvent verni pour limiter encore plus la corrosion.

Source : Murphy (2000).

CORROSION DES AMALGAMES D'ÉTAIN

Les amalgames d'étain peuvent aussi être affectés par la corrosion galvanique. La phase liquide riche en mercure (composant plus noble) accélère la corrosion de la phase solide riche en étain (composant plus actif). À mesure que la phase intermétallique riche en étain se corrode, elle forme des oxydes d'étain [oxyde d'étain(II) ou oxyde d'étain(IV), ou les deux] et libère d'autre mercure liquide dans le mélange, ce qui perpétue la corrosion.

Sources : Corbeil (1998); Hadsund (1993).

13 LE ZINC (Zn)

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique (g mol-1)	Densité à 20 °C (g cm-3)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique (°C-1)	Intervalle UNS pour les alliages
Zn^{2+}(zincique)	65,39	7,13	420	907	$30,2 \times 10^{-6}$	Z00001–Z99999

DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le zinc est un métal non magnétique blanc bleuâtre lustré. Plus mou que le fer, il est moins résistant et susceptible de fluage (déformation progressive sous contrainte mécanique constante). Le coefficient de dilatation thermique du zinc est relativement élevé; le zinc est cassant à 25 °C, mais devient malléable quand on le chauffe à environ 100 °C. Les produits de corrosion du zinc sont blancs quand ils sont finement divisés; autrement, ils sont incolores.

Pour plus d'information sur le zinc, voir le site Web de l'International Lead Zinc Research Organization (www.ilzro.org).

Sources : Dawkins (1950); Gayle et Look (1992); Porter (1991); Waite (1992).

ORIGINE

Les minerais de zinc contiennent habituellement au moins un des minéraux suivants : la smithsonite, l'hémimorphite et l'hydrozincite; cependant, un autre minéral, soit la sphalérite (aussi appelée blende ou wurtzite), est aussi une importante source de zinc. La lecture d'ouvrages rédigés en anglais consacrés au zinc peut porter quelque peu à confusion parce que les minerais de zinc sont souvent collectivement désignés par le terme *calamine* — qui, en Angleterre, renvoie aux minerais de carbonate de zinc et, aux États-Unis, aux minerais de silicate de zinc.

La récupération du zinc après la réduction du minerai est plus complexe que dans le cas de bien d'autres métaux. Le zinc bout à 907 °C; par conséquent, pendant la fusion des minerais qui contiennent du zinc, le zinc s'évapore et réoxyde dans les parties supérieures du four au lieu de simplement fondre et de s'accumuler dans le bas du four, comme le font d'autres métaux tels le cuivre et le plomb. Il faut donc user de technique spéciales pour recueillir le zinc métallique évaporé dans un condenseur et le convertir, par refroidissement, en zinc liquide. Vu les difficultés associées à la collecte du métal, les propriétés métalliques du zinc n'ont pas été reconnues avant le XVII^{e} siècle et la fusion à échelle industrielle des minerais de zinc n'a pas débuté avant 1738 (par W. Champion).

On trouve des mines de zinc dans toutes les provinces et les territoires du Canada, à l'exception de l'Alberta et de l'Île-du-Prince-Édouard.

Sources : Craddock (1998); Dawkins (1950); Dutrizac et O'Reilly (1984); Goodwin (1998a); Porter (1991); Tylecote (1987).

EMPLOI

L'emploi du zinc comme revêtement de toiture s'est popularisé en Europe au début du XIX^{e} siècle. Dès la fin de ce siècle, on le retrouvait aussi dans les décorations architecturales comme les moulures, les têtes d'animaux et les gargouilles. Au fil des années, le zinc est entré dans la composition de maintes pièces de monnaie, soit comme placage sur l'acier (p. ex. aux États-Unis dans les années 1940), soit comme alliage de zinc (p. ex. pendant les Première et Seconde Guerres mondiales, en Allemagne et dans les pays occupés comme la Belgique et les Pays-Bas). Les composés de zinc ont aussi été utilisés comme pigments blancs (p. ex. oxyde de zinc, sulfure de zinc et sulfure de zinc mêlé avec du sulfate de baryum dans le pigment appelé lithopone).

Sources : Ashurst et Ashurst (1988a); Gayle et Look (1992); Krause et Mishler (1991).

MOULAGE DE SCULPTURES

C'est en Allemagne, en 1832, que le zinc a été coulé en sculptures pour la première fois.

Entre 1850 et 1920, le zinc, moins coûteux, a été employé à la place du bronze (il était parfois commercialisé à titre de « bronze blanc ») pour la fabrication de sculptures, de monuments funéraires et de pierres tombales.

On procédait par coulée au renversé ou par coulée en sable pour mouler les sculptures de zinc (dans le cas de la coulée au renversé, le zinc en fusion est versé dans un petit moule que l'on incline pour en recouvrir complètement l'intérieur; l'excédent est ensuite vidé, laissant une fine couche de zinc sur tout l'intérieur du moule; dans le cas de la coulée en sable, le modèle à reproduire est enfoncé dans le sable pour former le moule dans lequel le zinc en fusion est coulé) ou on réunissait des feuilles de zinc estampé en les boulonnant ensemble ou en les brasant avec une brasure tendre (un exemple d'un élément architectural décoratif créé avec une feuille de zinc estampé est présenté à la figure 13.1). Ces différentes méthodes donnaient des sculptures de différentes épaisseurs. En général, les objets créés par coulée en sable mesuraient de 9,5 à 12,7 mm (3/8–1/2 po) d'épaisseur et ceux créés par coulée au renversé, de 6,3 à 9,5 mm (1/4–3/8 po); ceux faits de feuilles de zinc estampé mesuraient environ 1,25 mm (1/20 po) d'épaisseur. On donnait souvent à ces objets une finition pour les faire ressembler à d'autres matériaux (plus coûteux comme le marbre, le grès, le granit, le bois polychrome, le bronze et même l'or) : soit ils étaient peints, soit ils étaient plaqués avec du cuivre (par électrodéposition) qui était ensuite patiné pour ressembler à du bronze. Ils pouvaient aussi ne pas subir de traitement de finition afin qu'une patine blanche ou gris pâle se forme.

Figure 13.1. Élément décoratif en zinc estampé provenant du pavillon Aberdeen, à Ottawa, et datant de 1898.

L'emploi du zinc pour le moulage de sculptures a commencé à décliner vers 1920, quand les fonderies ont commencé à prendre conscience de la piètre durabilité du zinc en plein air (les sculptures de grandes dimensions avaient tendance à fluer sous l'effet de leur poids tandis que les feuilles de zinc, avec le temps, finissaient par rompre ou se déchirer).

Sources : Ashurst et Ashurst (1988b); Gayle et Look (1992); Grissom (1994); Grissom et Harvey (2003); Holm (1994); Lins (1985); Mottner *et al.* (1997, 1998); Riederer (1993).

OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc a de nombreuses propriétés utiles. Il est un absorbeur puissant de rayons ultraviolets (UV) et, pour cette raison, est souvent ajouté aux peintures, aux plastiques, au caoutchouc et aux lotions solaires. Il est photoconducteur et a été utilisé dans le papier couché servant au premier procédé de photocopie breveté par RCA en 1956. Enfin, il est amphotère (c.-à-d. soluble par solution acide et basique), propriété qui est parfois indésirable (p. ex. l'oxyde de zinc réagit avec les acides gras présents dans les peintures alkydes et forme des savons de zinc), mais qui peut aussi être exploitée (p. ex. on ajoute parfois de l'oxyde de zinc à certains produits pour en neutraliser les sous-produits acides). Ainsi, la Library of Congress des États-Unis a mis au point un procédé en phase gazeuse basé sur un composé de zinc, le diéthyle de zinc, pour la désacidification de masse du papier; le procédé laisse de l'oxyde de zinc sur le papier après le traitement.

Sources : Brown (1976); Goodwin (1998b); Porter (1991).

ALLIAGES ET PLACAGE

ALLIAGES DE ZINC ET D'ALUMINIUM

De nos jours, les alliages conçus pour le moulage sous pression sont surtout des alliages de zinc et d'aluminium qui titrent 4 % massique d'aluminium. Le moulage sous pression est une technique selon laquelle le métal en fusion s'écoule par effet de la gravité ou est forcé par pression dans une cavité entre les deux moitiés d'une matrice de coulée sous pression (c.-à-d. un moule) qui sont maintenues ensemble étroitement. Ces alliages se prêtent au moulage de formes complexes et délicates parce que leur point de fusion est bas et qu'ils sont très fluides. Le tableau 13.1 en contient des exemples.

Quoique ces alliages de zinc puissent être polis pour donner une surface réfléchissante, cette étape n'est généralement exécutée que si les surfaces doivent être plaquées (p. ex. avec du chrome ou de l'argent) pour fabriquer des accessoires décoratifs, comme les garnitures de voiture ou des articles ménagers. La concentration d'impuretés que contiennent ces alliages fait l'objet d'un contrôle rigoureux; en effet, si elle est trop élevée, les alliages deviennent susceptibles de corrosion intergranulaire.

Sources : Barnhurst (1990); Goodwin (1998a); Porter (1991); Street (1985); Zahner (1995).

ALLIAGES DE ZINC ET DE CUIVRE

Le zinc est souvent allié avec de petites quantités de cuivre et de titane pour fabriquer des revêtements de toiture modernes (le cuivre et le titane augmentent la résistance au fluage du zinc). Le tableau 13.2 contient un exemple de l'emploi du zinc laminé pour la fabrication de toitures.

Sources : Barnhurst (1990); Zahner (1995).

Bidri : le zinc allié avec 2 à 10 % massique de cuivre sert à fabriquer des objets métalliques qui sont dits *bidri*. La technique prend son origine en Inde. Habituellement, ces objets sont patinés noirs pour créer un contraste avec les incrustations de laiton, d'argent ou d'or qui les décorent.

Sources : Craddock *et al.* (1998); La Niece et Martin (1987); Scott (2002); Strong (1993).

Laiton : on ajoute jusqu'à 45 % massique de zinc au cuivre pour obtenir l'alliage de cuivre que l'on appelle laiton. Pour en savoir plus sur le laiton, voir le chapitre 6, « Le cuivre ».

ALLIAGES DE ZINC ET DE MERCURE

D'anciens ouvrages indiens font mention de l'emploi d'amalgames de zinc pour créer des objets ou des incrustations décoratives. Rares sont les spécimens de cette technique de nos jours.

Source : Craddock *et al.* (1998).

GALVANISATION

On recouvre parfois le fer ou l'acier d'une couche de zinc métallique pour les protéger de la rouille (vu la corrosion préférentielle du zinc). Il existe plusieurs méthodes d'application de cette couche protectrice — la galvanisation à chaud, le zingage électrolytique, la shérardisation, la métallisation au pistolet et la peinture avec un revêtement riche en zinc — et chacune donne une épaisseur de zinc différente. Pour plus d'information sur l'application de revêtements de zinc, voir le site Web de l'American Galvanizers Association (www.galvanizeit.org).

Galvanisation à chaud : dans le cas de la galvanisation à chaud, le fer ou l'acier est submergé dans un bain de zinc en fusion (~450 °C). La technique a été brevetée vers 1837 par S. Sorel qui a inventé le terme « galvaniser » parce qu'il croyait la liaison entre le zinc et le fer attribuable à une action galvanique. La surface de l'acier galvanisé à chaud est habituellement caractérisée par un arrangement en paillettes cristallines de couleur argentée qui est causée par la cristallisation du zinc qui refroidit une fois retiré du bain de galvanisation. Un exemple de cette disposition en paillettes est présenté à la figure 13.2, p. 168.

Le revêtement obtenu en trempant le fer ou l'acier dans un bain de zinc en fusion est fixé par liaison métallurgique au

TABLEAU 13.1. ALLIAGES DE ZINC ET D'ALUMINIUM

Alliages de zinc moulés	Autre(s) nom(s)	Numéro UNS	Composition approximative (% massique)
moulage sous pression	Alloy No. 3, AG40A, Zamak 3, Mazak 3	Z33520	96 % de zinc, 4 % d'aluminium, 0,04 % de magnésium
alliages de fonderie	ZA-8	Z35635	91 % de zinc, 8 % d'aluminium, 1 % de cuivre, 0,02 % de magnésium
coulée au renversé	Alloy B	Z30500	94,7 % de zinc, 5,3 % d'aluminium

TABLEAU 13.2. ALLIAGES DE ZINC ET DE CUIVRE

Alliage de zinc corroyés	Autre nom	Numéro UNS	Composition approximative (% massique)
zinc laminé	Alloy 700	Z41320	99 % de zinc, 0,8 % de cuivre, 0,15 % de titane

métal sous-jacent grâce à une série de composés intermétalliques de zinc et de fer ayant pour compositions approximatives $FeZn_{13}$ (phase ζ), $FeZn_{10}$ (phase δ) et $FeZn_3$ (phase Γ_1). Ces couches sont représentées dans le diagramme de phases du zinc et du fer (figure 13.3). Chaque couche successive, depuis le fer galvanisé à chaud jusqu'à la surface, présente une concentration croissante de zinc. Les couches intermédiaires sont plus dures que le fer sous-jacent et contribuent donc à le protéger des dommages causés par les abrasions (voir l'illustration à la figure 13.4). Pour en savoir plus sur les composés intermétalliques, voir le chapitre 1, « Les métaux ».

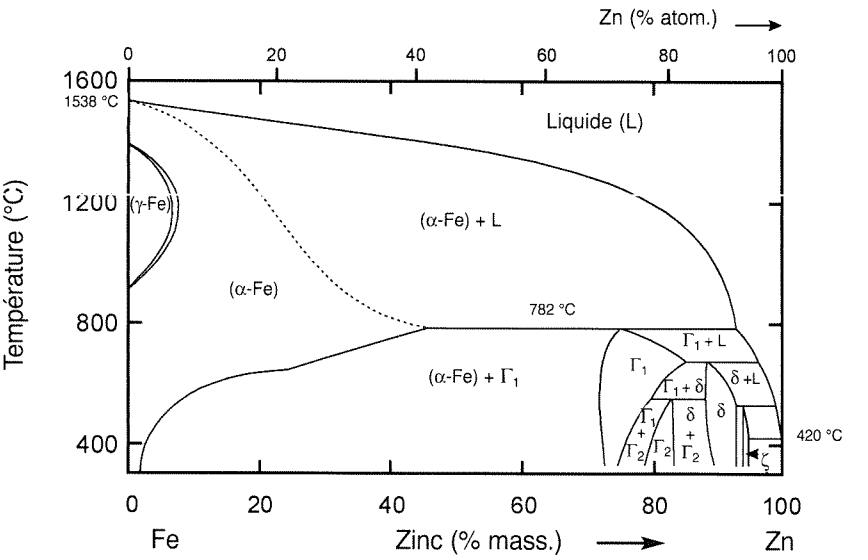

Figure 13.3. Diagramme de la phase d'équilibre du fer et du zinc. L'échelle du bas est exprimée en pourcentage massique et l'échelle du haut, en pourcentage atomique. Compositions approximatives de certains des composés intermétalliques : la phase ζ, ~ $FeZn_{13}$; la phase δ, ~ $FeZn_{10}$; et la phase Γ_1, ~$FeZn_3$. D'après ASM International (1992).

Récemment, on a vu le lancement de produits en acier galvanisé modifié qui sont recouverts d'un alliage de zinc et d'aluminium (plutôt que de zinc pur). Le Galfan (95 % massique de zinc + 5 % massique d'aluminium) et le Galvalume (45 % massique de zinc + 55 % massique d'aluminium) comptent parmi ces alliages. Ces nouveaux produits en acier galvanisé seraient plus résistants à la corrosion que les produits en acier simplement galvanisé.

Le terme « système duplex » est parfois associé à l'acier galvanisé. Il renvoie à une technique selon laquelle l'acier galvanisé à chaud est ensuite peint (la couche de peinture ayant pour effet de prolonger la vie de l'acier galvanisé).

Sources : ASM International (1992); Porter (1991); Zhang (2000).

Zingage électrolytique : le zinc peut aussi être électrodéposé sur une surface d'acier préparée, en ayant

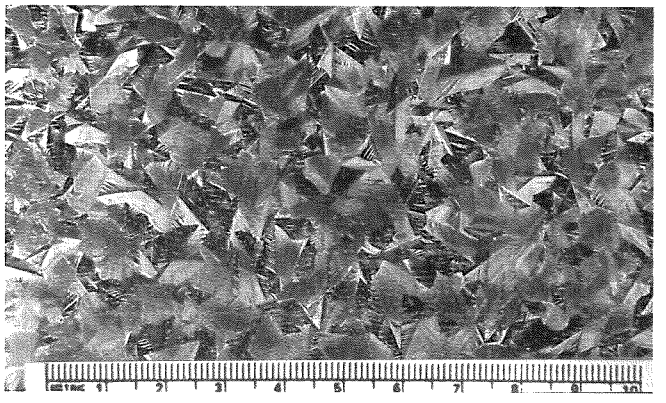

Figure 13.2. Disposition en paillettes caractéristique de la surface de l'acier galvanisé à chaud.

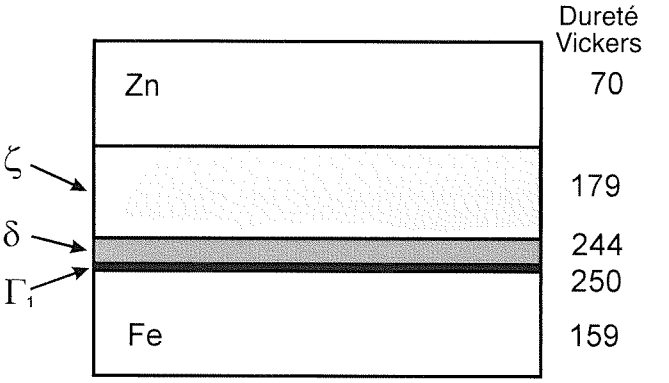

Figure 13.4. Phases intermétalliques du zinc et du fer dans le cas du fer galvanisé à chaud. La dureté relative de chaque phase est indiquée par le nombre de dureté Vickers. Plus le chiffre est élevé, plus la surface est dure. D'après le site Web de l'American Galvanizers Association (www.galvanizeit.org).

recours à un électrolyte contenant un sel de zinc. Les électrolytes les plus souvent utilisés à cette fin sont des solutions acidifiées de sulfate de zinc et des solutions de cyanure alcalines. Les premiers brevets visant le zingage électrolytique ont été déposés en Angleterre en 1852-1855. Aujourd'hui, l'acier électrozingué est communément employé pour la fabrication des panneaux de carrosserie des automobiles, qui sont ensuite peints.

Source : Porter (1991).

Shérardisation : la shérardisation est un procédé industriel qui donne un revêtement de zinc uniforme, de couleur gris mat, sur des petits objets en fer ou en acier. Il a été découvert en 1900 par Sherard Cowper-Coles, mais n'est pas entré dans l'usage courant avant 1923. Les pièces de fer sont chauffées avec de la poudre de zinc et du sable dans un tambour qui tourne lentement jusqu'à atteindre une température juste au-dessous du point de fusion du zinc. Le zinc forme une liaison métallurgique avec l'acier par diffusion, ce qui permet la formation d'une couche uniforme et solide de composés intermétalliques de zinc et de fer (comme dans le cas de la galvanisation à chaud).

Source : Porter (1991).

Métallisation au pistolet : la métallisation au pistolet est un autre procédé industriel qui permet d'appliquer une couche de zinc sur les surfaces an acier (elle est souvent employée pour recouvrir des éléments de charpente en acier qui sont trop grands pour être trempés dans un bain de galvanisation). Dans le cas de la métallisation au pistolet, on pulvérise du zinc en fusion sur une surface en acier décapée au jet. Ce procédé a été décrit pour la première fois en 1909.

Source : Porter (1991).

Peintures riches en zinc : il est aussi possible de couvrir de zinc les surfaces en acier au moyen de peintures riches en zinc qui, pour la plupart, ont été mises au point à Cambridge, en Angleterre, pendant les années 1930 et au début des années 1940. Les peintures riches en zinc contiennent une fraction élevée de particules de poudre de zinc et il est préférable de les appliquer à des surfaces en fer non rouillées. Une peinture riche en zinc qui contient plus de 90 % massique de zinc métallique (soit assez pour que la couche de peinture, une fois sèche, permette le passage d'un courant électrique) peut empêcher l'acier de rouiller par procédé galvanique.

Les peintures riches en zinc se divisent en deux grands groupes (selon que la peinture est organique ou non) : les peintures organiques sont généralement à base de résines époxydes, de polystyrène ou de caoutchouc chloré alors que les peintures inorganiques contiennent habituellement un silicate. (Les premières peintures riches en zinc à base de silicate ont été mises au point en Australie vers 1940; elles consistent en un mélange de poudre de zinc et de silicate de sodium et la couche de revêtement est formée par cuisson à 250 °C pendant deux heures.)

Source : Porter (1991).

CORROSION

Une pièce de zinc métallique neuve conserve une apparence lustrée parce que le métal fraîchement exposé réagit avec l'air et forme une fine couche protectrice transparente d'oxyde de zinc. Divers minéraux et produits de corrosion du zinc sont énumérés au tableau 13.3.

TABLEAU 13.3. MINÉRAUX DE ZINC ET PRODUITS DE CORROSION

Nom chimique	Nom minéral	Formule chimique	Couleur
oxyde de zinc(II)	zincite	ZnO	blanc
hydroxyde de zinc(II)	—	$Zn(OH)_2$	blanc
carbonate de zinc(II)	smithsonite	$ZnCO_3$	blanc
carbonate et hydroxyde de zinc(II)	hydrozincite	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	blanc
carbonate et hydroxyde de zinc(II) monohydraté	—	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	probablement blanc
sulfate de zinc(II) heptahydraté	goslarite	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	blanc
hydroxyde et sulfate de zinc(II) hydraté	—	$Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot xH_2O$*	probablement blanc
chlorure de zinc(II) hydraté	—	$ZnCl_2 \cdot xH_2O$*	blanc
chlorure et hydroxyde de zinc(II) monohydraté	simonkolléite	$Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$	blanc
formiate de zinc(II) hydraté	—	$Zn(HCO_2)_2 \cdot xH_2O$*	blanc
acétate de zinc(II) dihydraté	—	$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$	blanc
hydroxyde et silicate de zinc(II) monohydraté	hémimorphite	$Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$	blanc
sulfure de zinc(II)	sphalérite	ZnS	blanc

* la valeur de x peut varier selon le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

Sources : Goodwin (1998b); Graedel (1989); Zhang (2000).

CHIMIE DES SOLUTIONS

L'état d'oxydation de +2 est le principal état d'oxydation du zinc (Zn^{2+}). Dans un milieu humide, le zinc se corrode selon les réactions électrochimiques suivantes :

Demi-réaction anodique : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Demi-réaction cathodique : $^1/_2O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Réaction nette : $Zn(s) + {}^1/_2O_2(g) + H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 2OH^-$

Les ions zinc réagissent avec l'eau et forment soit de l'oxyde de zinc, soit de l'hydroxyde de zinc, deux composés qui ne sont que légèrement solubles. Tant que le pH demeure entre 6 et 12, ces composés restent stables et, en raison de leur faible solubilité, ont tendance à former une couche relativement adhérente à la surface du zinc. Par contre, ces oxydes et hydroxydes de zinc peuvent être transformés chimiquement en d'autres composés, selon la composition de l'électrolyte. Le zinc est amphotère et fait l'objet d'une corrosion accélérée dans un milieu excessivement acide ou alcalin. Quand le pH < 6 (milieu acide), le zinc se dissout en ions Zn^{2+}; quand le pH > 12 (milieu alcalin), il se dissout en ions $Zn(OH)_4^{2-}$.

Sources : Goodwin (1998b); Graedel (1989); Porter (1991); Zhang (2000).

EXPOSITION À L'INTÉRIEUR

Le zinc ne se corrode habituellement pas dans un milieu intérieur propre tant que le taux d'humidité relative ne dépasse pas 70 %. À mesure qu'il perd son lustre d'origine, la ternissure commence à paraître aux points où se sont déposées des particules de poussière et finit par couvrir toute la surface. Avec le temps, le dioxyde de carbone présent dans l'air réagit avec l'oxyde de zinc et l'hydroxyde de zinc superficiels et les transforme en carbonates, principalement en carbonates et hydroxydes de zinc.

La formation d'une couche relativement adhérente de carbonates et hydroxydes de zinc ralentit la vitesse de corrosion dans une atmosphère non contaminée. Par contre, si l'atmosphère est contaminée par des acides organiques, par exemple l'acide acétique (éthanoïque) ou l'acide formique (méthanoïque), le zinc forme de l'acétate de zinc (éthanoate de zinc) et du formiate de zinc (méthanoate de zinc) solubles dans l'eau et la corrosion s'amorce. Ainsi, on a relevé du formiate de zinc hydraté sur les alliages de zinc riches en cuivre dans des milieux intérieurs et de l'acétate de zinc dihydraté a été observé dans les produits de corrosion blancs présents sur des pièces de monnaie en zinc (voir la figure 13.5). D'autres polluants présents à l'intérieur (p. ex. ions chlorure, ions sulfate, ammonium) stimulent également la corrosion du zinc. Le zinc réagit avec l'ammoniac et forme des ions complexes zinc et ammonium solubles dans l'eau. De même, il réagit avec les ions chlorure ou sulfate et forme des chlorures et sulfates de zinc solubles dans l'eau. Le chlorure de zinc est hygroscopique et capte donc l'humidité présente dans l'air quand le taux d'humidité relative atteint environ 10 %. Si l'on touche ou manipule à mains nues du zinc poli, il risque d'être mordu par les sels résiduels laissés par la sueur. Même si les marques de doigt sont à peine visibles au début, elles se précisent au bout de quelques jours et restent apparentes. Les oxydes d'azote causent la corrosion du zinc; ils sont dégagés par le nitrate de cellulose qui se dégrade.

Sources : Graedel (1989); Green et Thickett (1993); Oddy et Bradley (1993); Persson et Leygraf (1995); Sirois et Moffatt (2001); Wypyski (1990); Zhang (2000).

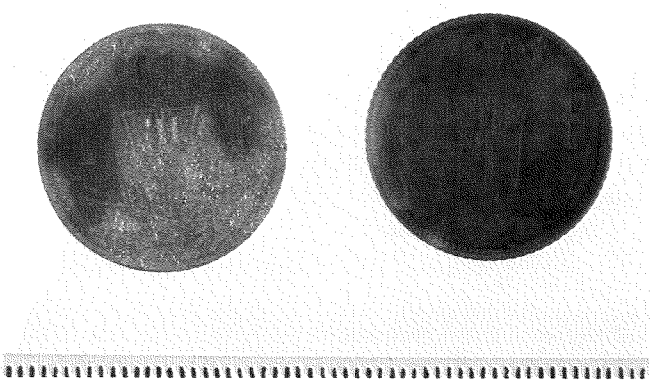

Figure 13.5. Deux pièces de monnaie belge en zinc (1942–1947) (propriété de T. Stone et L. Carlyle, ICC). La corrosion blanche sur la pièce de gauche est un mélange d'hydrozincite et d'acétate de zinc dihydraté. L'analyse de la patine foncée et uniforme de la pièce de droite a révélé uniquement la présence de zinc métallique.

EXPOSITION À L'EXTÉRIEUR

À l'extérieur, le zinc est en général protégé par une couche adhérente de carbonates de zinc (p. ex. smithsonite, hydrozincite, carbonate et hydroxyde de zinc hydraté), mais certaines conditions peuvent entraver la formation de cette couche insoluble de carbonate de zinc. En présence d'humidité acide (p. ex. pluies acides), l'acide dissout les produits de corrosion du zinc et augmente la vitesse de corrosion.

Dans les milieux pollués ou marins, le zinc peut former des composés de zinc solubles (p. ex. sulfate de zinc, chlorure de zinc) qui peuvent facilement être lessivés par la pluie (quoiqu'en l'absence de pluie, ces composés peuvent lentement se transformer en hydroxydes et sulfates de zinc, et en chlorures et hydroxydes de zinc relativement insolubles). Le zinc est aussi attaqué par la corrosion quand le pH est élevé; il faut donc éviter de le ficher dans un matériau alcalin comme le calcaire.

Sources : Graedel (1989); Mottner *et al.* (1995); Riederer (1993); Zhang (2000).

Rouille blanche : la rouille blanche est un type de corrosion superficielle qui se forme sur les feuilles de zinc empilées. Il s'agit d'une poudre blanche volumineuse et non adhérente qui se forme quand des feuilles de zinc sont étroitement empilées et rangées à un endroit humide et mal ventilé. Le cas échéant, l'humidité est emprisonnée entre les surfaces qui se touchent. Sur son pourtour, la pellicule d'eau est exposée à l'oxygène et devient cathodique (réduction de l'oxygène) tandis qu'en son milieu, où l'oxygène (et le dioxyde de carbone) est limité, elle devient anodique (le zinc se corrode). La faible concentration de dioxyde de carbone entrave le mécanisme usuel de formation d'une couche grise dense qui intervient dans des conditions d'exposition atmosphérique normale. Au lieu de former cette couche passivante, les produits de corrosion du zinc (oxyde de zinc, hydroxyde de zinc, carbonates et hydroxydes de zinc) précipitent en une substance blanche non adhérente sur le pourtour de la nappe d'eau. Un gros plan de la rouille blanche en train de se former sur une pièce d'acier galvanisé est présenté à la figure 13.6.

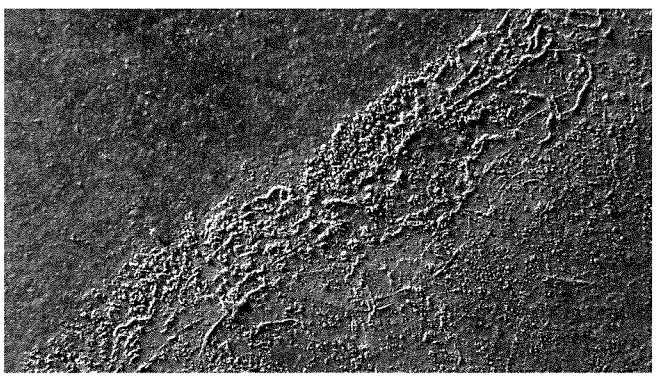

Figure 13.6. La corrosion pâle (appelée rouille blanche) à la surface de cette pièce d'acier galvanisé est composée de divers produits de corrosion (p. ex. oxyde de zinc, hydroxyde de zinc, carbonates et hydroxydes de zinc) qui se sont formés lors de la corrosion du zinc dans un milieu humide.

Sources : Falk *et al.* (1998); Graedel (1989); Zhang (2000).

Corrosion par eau de condensation : la vitesse de corrosion est aussi influencée par la vitesse de séchage dans la mesure où une mince couche d'humidité présentant une forte concentration d'oxygène dissous est propice à la corrosion rapide. Les pellicules d'humidité présentes sur le zinc laissé à l'extérieur sèchent habituellement rapidement, mais quand celui-ci se trouve à un endroit abrité, le temps de séchage peut être prolongé et la vitesse de corrosion légèrement plus rapide, par rapport aux endroits dégagés. Si l'eau condense, s'accumule ou se trouve autrement emprisonnée sur la face inférieure des installations extérieures en zinc (p. ex. toits, feuilles), il peut se produire une corrosion rapide et grave, particulièrement si des polluants ou d'autres matériaux augmentent l'acidité de l'eau. Cette corrosion se manifeste souvent sous forme de piqûres, voire même de perforations. Dans le cas des toitures, on peut habituellement éviter ce genre de problème en assurant une ventilation adéquate de la face inférieure ou non exposée de la surface de zinc.

Sources : Porter (1991); Zahner (1995).

Savons de zinc : le zinc et l'oxyde de zinc réagissent avec les acides gras et forment des savons de zinc, procédé qui s'appelle saponification. Quand une peinture alkyde ou à l'huile est appliquée au zinc, il peut se former des savons de zinc à mesure que le zinc réagit avec les acides gras libres présents dans la peinture. Comme ces savons se forment à l'interface entre le métal et la peinture, ils peuvent réduire dramatiquement l'adhérence de la couche de peinture et causer le pelage et l'écaillage du système de peintures. C'est pour cette raison qu'à chaque fois que le zinc ou l'acier zingué doit être peint, il est important de d'abord s'assurer que le système de peintures prévu (particulièrement la couche d'apprêt) a été conçu spécialement pour une surface en zinc. De même, on ne doit pas apposer une couche de finition de peinture alkyde ou à l'huile sur un apprêt riche en zinc. Pour en savoir plus sur les savons métalliques, voir le chapitre 3, « Problèmes de corrosion particuliers ».

Sources : Goodwin (1998b); Graedel (1989); Green et Thickett (1993); Mottner *et al.* (1995); Persson et Leygraf (1995); Riederer (1993); Robinet et Corbeil (2003); Zhang (2000).

CORROSION SOUS COUVERT

Divers produits de corrosion (principalement des sulfates) peuvent se former sur les métaux qui contiennent du zinc et qui sont plongés dans un milieu marin. Ainsi, MacLeod (1991) a observé la présence de goslarite sur un canon en bronze recouvré. Les alliages de zinc exposés à des sols caractérisés par des fortes concentrations d'ions chlorure peuvent être affectés par des piqûres profondes.

Sources : MacLeod (1991); Zhang (2000).

CORROSION GALVANIQUE

Le zinc est le plus actif de tous les métaux communs, à l'exception du magnésium. Par conséquent, quand il est contact avec ces métaux communs, le zinc se corrode plus vite que s'il est isolé. En général, l'accélération de la vitesse de corrosion est plutôt faible quand le zinc est en contact avec du plomb, de l'étain ou de l'acier inoxydable. Par contre, au contact des alliages de cuivre, le zinc se corrode rapidement. Ainsi, les sculptures de zinc plaquées de cuivre souffrent de profondes piqûres en raison de la corrosion galvanique accélérée du zinc là où le placage de cuivre présente des imperfections, particulièrement si l'objet se trouve à l'extérieur. En effet, la surface entière peut souvent être complètement couverte de petits trous remplis de produits de corrosion blancs. Même des traces de cuivre présentes dans l'eau (en concentration aussi faible que 0,1 ppm) peuvent nettement exacerber la corrosion du zinc parce que le cuivre métallique se plaque à la surface de zinc, ce qui crée des points idéalement propices à la demi-réaction cathodique de réduction de l'oxygène. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est important d'empêcher l'écoulement de l'eau d'une surface de cuivre à une surface de zinc. La décoloration initiale de la surface de zinc prend la forme de traînées, à mesure que le cuivre se plaque, puis survient la corrosion sacrificielle du zinc.

Acier zingué : le fait de recouvrir le fer ou l'acier d'une couche protectrice de zinc présente deux avantages. D'abord, le zinc se corrode moins vite que l'acier sous-jacent. En fait, la vitesse de corrosion du zinc dans la majorité des atmosphères extérieures est 10 fois moindre que celle de l'acier et la présence de produits de corrosion du zinc (p. ex. oxydes de zinc, hydroxydes de zinc, et carbonates et hydroxydes de zinc) a pour effet de maintenir une faible vitesse de corrosion du zinc. Tant que la couche de zinc est présente et ininterrompue, elle fait office de barrière protectrice par rapport à l'acier sous-jacent et l'isole du milieu et d'électrolytes susceptibles de l'endommager. Deuxièmement, si la couche extérieure de zinc est abîmée et que le fer sous-jacent est exposé au milieu, le zinc (étant plus anodique par rapport au fer) se corrode en premier et protège le fer ou l'acier de la rouille. On ne relève habituellement pas de rouille sur les objets zingués à moins de corrosion poussée du placage de zinc. Un exemple de rouille et de corrosion du zinc sur l'acier galvanisé est fourni à la figure 13.7.

Sources : Goodwin (1998b); Zahner (1995); Zhang (2000).

CORROSION INTERGRANULAIRE

Certains alliages de zinc, et particulièrement les alliages de zinc et d'aluminium, peuvent être attaqués par la corrosion intergranulaire quand ils sont exposés à l'humidité ou à des conditions agressives comme des températures élevées, des milieux acides (pH <5) ou des milieux alcalins (pH > 10). Le cas échéant, les alliages se fragilisent, fendent et finissent par se désintégrer. Ces problèmes de désintégration ont d'abord été remarqués pendant le premier quart du XX^{e} siècle et ont été attribués à la précipitation de certaines impuretés (p. ex. plomb, cadmium, étain, fer) aux joints de grains. Un exemple de corrosion intergranulaire de la lame d'un patin à glace est présenté à la figure 13.8. La corrosion est causée par l'attaque préférentielle de la phase riche en aluminium et d'autres phases métalliques d'impuretés précipitées aux joints de grains.

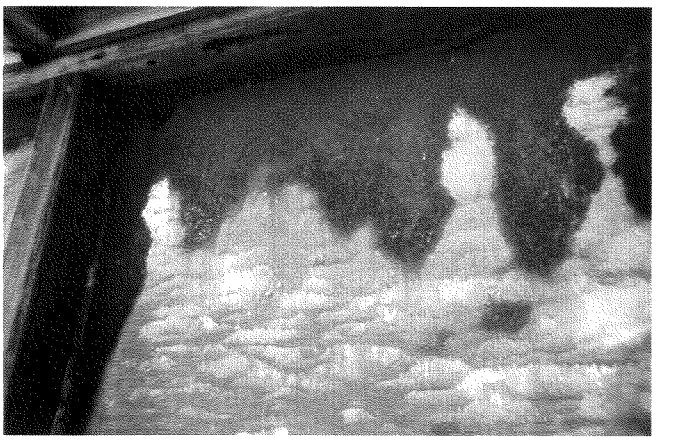

Figure 13.7. Cette pièce de fer galvanisé a été exposée à l'extérieur. Le zinc de la partie supérieure a été éliminé par la corrosion et le fer ainsi exposé a souffert de graves dommages, y compris des pertes. Le zinc de la partie inférieure s'est corrodé et s'est couvert de produits de corrosion blancs du zinc. Photographie par S. Maltby. [Voir planche en couleur page 96.]

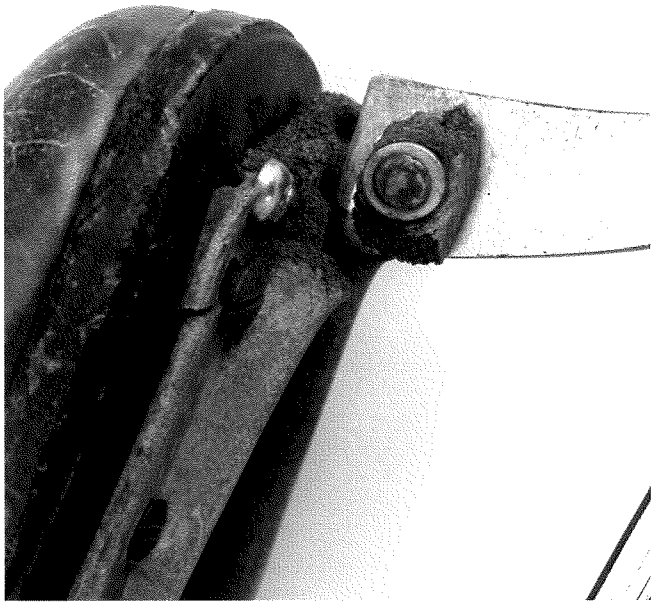

Figure 13.8. Cette lame de patin à glace en alliage de zinc et d'aluminium datant des années 1920 (Glenbow C-16899 A) fait l'objet de corrosion intergranulaire causée par des impuretés. Photographie fournie par le Glenbow Museum de Calgary.

Aujourd'hui, ce problème est minimisé par le contrôle rigoureux des niveaux d'impuretés dans les alliages de zinc.

Sources : Barnhurst (1990); Goodway (1985); Goodwin (1998a); Helwig (1992); Zhang (2000).

TOXICITÉ

Le zinc est considéré comme relativement inoffensif pour la santé humaine, quoiqu'une intoxication appelée fièvre des zingueurs (ou fièvre des fondeurs) peut se produire en cas d'inhalation de l'oxyde de zinc fraîchement formé après le chauffage du zinc.

Source : Rossol (2002).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE 1. LES MÉTAUX

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Iron, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990a.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials*, Materials Park, ASM International, 1990b.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

ASTM. « E527-83 (Reapproved 1997). Standard Practice for Numbering Metals and Alloys (UNS) », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 01.01. Steel — Piping, Tubing, Fittings*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001a, p. 764–768.

ASTM. « G1-90 (Reapproved 1999). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 03.02. Wear and Erosion; Metal Corrosion*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001b, p. 15–22.

BARCLAY, R.L. « The Metal », *The Art of the Trumpet-maker: The Materials, Tools, and Techniques of the Seventeenth and Eighteenth Centuries in Nuremberg*, Early Music Series, n° 14, Oxford, Oxford University Press, 1992, p. 33–66.

BARRACLOUGH, K.C. « The Chemistry of Metal Extraction », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991, p. 307–311.

BEWER, F.G. et D.A. SCOTT. « A Bronze Sculpture Attributed to Louis-Simon Boizot and Platinum Coating Methods », *Archaeometry*, n° 37 (1995), p. 351–361.

CARTER, G.F. *Principles of Physical and Chemical Metallurgy*, Materials Park, ASM International, 1979.

CHILD, R. « The Identification of Post-Industrial Revolution Metals », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 7–14.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

CRONYN, J.M. et W.S. ROBINSON. *The Elements of Archaeological Conservation*, Londres, Routledge, 1990.

DAY, J. et R.F. TYLECOTE (directeurs). *The Industrial Revolution in Metals*, Londres, The Institute of Metals, 1991.

FEIGL, F. et V. ANGER. *Spot Tests in Inorganic Analysis, 6e édition*, New York, Elsevier, 1972.

FRANKLIN, U.M., E. BADONE, R. GOTTHARDT et B. YORGA. *An Examination of Prehistoric Copper Technology and Copper Sources in Western Arctic and Subarctic North America*, Collection Mercure du Musée national de l'homme, Commission archéologique du Canada, document n° 101, Ottawa, Musées nationaux du Canada, 1981.

HAMILTON, M.W. *Silver in the Fur Trade: 1680–1820* (sous la direction de J.D. Hamilton et R.P. Lydick), Chelmsford, Martha Hamilton Publishing, 1995.

HANCOCK, R.G.V., L.A. PAVLISH, R.M. FARQUHAR, R. SALLOUM, W.A. FOX et G.C. WILSON. « Distinguishing European Trade Copper and North-eastern North American Native Copper », *Archaeometry*, n° 33 (1991), p. 69–86.

HODGES, H. *Artifacts; An Introduction to Early Materials and Technology*, Londres, John Baker, 1964.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Mise en réserve des métaux*, Notes de l'ICC, n° 9/2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1995.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Comment reconnaître la corrosion active*, Notes de l'ICC, n° 9/1, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Documentation sur les collections industrielles*, Notes de l'ICC, n° 15/6, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002a.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Identification des métaux dans les objets archéologiques*, Notes de l'ICC, n° 4/1, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002b.

JENNESS, D. *Indiens du Canada*, Ottawa, Musées nationaux du Canada, 1934.

KILLICK, D. « Science, Speculation and the Origins of Extractive Metallurgy », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 483–492.

KRULIK, G.A. « Electroless Plating », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 9, New York, John Wiley & Sons, 1994, p. 198–218.

LAMBERT, J.B. « Metals », *Traces of the Past; Unraveling the Secrets of Archaeology through Chemistry*, Reading, Perseus Books, 1997, p. 168–213.

LARSEN, E.B. *Electroplating*, Copenhague, School of Conservation, 1984.

LAVER, M.E. « Spot Tests in Conservation: Metals and Alloys », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 5e réunion triennale, Zagreb*, Paris, Conseil international des musées, 1978, p. 78/23/8/1–11.

LEWIS, L. « Properties and Applications of Electro-plated Coatings », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 39–40.

MARYON, H. *Metalwork & Enamelling*, 5e édition révisée, New York, Dover Publications, 1971.

MOUAT, J. *Metal Mining in Canada, 1840–1950*, Collection Transformation, no 9, Ottawa, Musée des sciences et de la technologie du Canada, 2000.

NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, New York, John Wiley & Sons, 1983.

ODEGAARD, N., S. CARROLL et W.S. ZIMMT. *Material Characterization Tests for Objects of Art and Archaeology*, Londres, Archetype Publications, 2000.

PEARSON, C. (directeur). *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Londres, Butterworths, 1987.

RAUB, C. « The History of Electroplating », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 284–290.

RAYMOND, R. *Out of the Fiery Furnace; The Impact of Metals on the History of Mankind*, University Park, Pennsylvania State University Press, 1984.

ROBERTS, S. *Construction d'un bloc d'alimentation à courant constant pour l'électrolyse ponctuelle*, Bulletin technique no 20, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1999.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) et AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Metals & Alloys in the Unified Numbering System*, 9e édition,Warrendale, Society of Automotive Engineers, 2001.

SCORE, R. et I.J. COHEN. « Stainless Steel », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 64–71.

SCOTT, D.A. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute et J. Paul Getty Museum, 1991.

SCOTT, D.A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 2002.

SELWYN, L. « Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 21–47.

SINGER, C. (directeur). *A History of Technology. Vols. I–V*, Oxford, Clarendon Press, 1954.

SMITHELLS, C.J. (directeur). *Metals Reference Book*, 5e édition, Londres, Butterworths, 1976.

STREET, A. et W. ALEXANDER. *Metals in the Service of Man*, 10e édition, Londres, Penguin Books, 1995.

THOMPSON, D.H. « General Tests and Principles », *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation* (sous la direction de W.H. Ailor), New York, John Wiley & Sons, 1971, p. 115–141.

TOWNSEND, J.H. « The Identification of Metals: Chemical Spot Tests », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 15–22.

TYLECOTE, R.F. *A History of Metallurgy*, Londres, The Metals Society, 1976.

TYLECOTE, R.F. *The Early History of Metallurgy in Europe*, Londres, Longman, 1987.

UNGLIK, H. et J. STEWART. *The Metallurgy of Norse Material from L'Anse aux Meadows, Newfoundland*, rapport no 92-2216 (inédit), 2 volumes, Ottawa, Centre de services de l'Ontario, Parcs Canada, 1999, 490 p.

WAINWRIGHT, I.N.M. « Étude des tableaux par les méthodes physiques et chimiques », *Responsabilité partagée : les actes d'un colloque à l'intention des conservateurs et des restaurateurs* (sous la direction de B.A. Ramsay-Jolicoeur et I.N.M. Wainwright), Ottawa, Musée des beaux-arts du Canada, 1990, p. 79–102.

WAYMAN, M.L. « Determining the Origin and Age of Metal Artifacts », *MRS Bulletin*, no 14 (1989), p. 31–35.

WEAVER, J.H. et H.P.R. FREDERIKSE. « Optical Properties of Metals and Semiconductors », *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79e édition, Boca Raton, CRC Press, 1998, p. 12-127–12-150.

WELLS, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5e édition, Oxford, Clarendon Press, 1984.

WILSON, M.L. *Nondestructive Rapid Identification of Metals and Alloys by Spot Test*. ASTM Special Technical Publication, no 550, Philadelphie, American Society for Testing and Materials, 1974.

YOUNG, R.D. et R.A. FENNELL. *Methods for Modern Sculptors*, Escondido, Sculpt Nouveau, 1980.

CHAPITRE 2. LA CORROSION

ASM INTERNATIONAL. *Metals Handbook*, 9e éd., vol. 13, *Corrosion*, Materials Park, ASM International, 1987.

ASTM. « G15-99b. Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 03.02. Wear and Erosion; Metal Corrosion*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001a, p. 70–74.

ASTM. « G3-89 (Reapproved 1999). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 03.02. Wear and Erosion; Metal Corrosion*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001b, p. 39–48.

ASTM. « G82-98. Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 03.02. Wear and Erosion; Metal Corrosion*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001c, p. 360–366.

BABOIAN, R. « Galvanic Corrosion on the Statue of Liberty », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 93–99.

BEALE, A., H. BUMP, W.T. CHASE, T.E. GRAEDEL, J. KRUGER, P.D. WEIL et T.D. WEISSER. *Conservation of Metallic Artistic and Historic Works: Glossary of Terms*, Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1988.

BÖHNI, H. « Localized Corrosion of Passive Metals », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 173–190.

BROWN, B.F., B.F. BROWN, H.C. BURNETT, W.T. CHASE, M. GOODWAY, J. KRUGER et M. POURBAIX (directeurs). *Corrosion and Metal Artifacts — A Dialogue Between Conservators and Archaeologists and Conservation Scientists*. National Bureau of Standards Special Publication, no 479 (sous la direction de), Washington, U.S. Government Printing Office, 1977.

COBURN, S.K. « Corrosion in Fresh Water », *Metals Handbook*, 9e éd., vol. 1, *Properties and Selection: Irons and Steels*, Materials Park, ASM International, 1978, p. 733–738.

COOK, A.R. et R. SMITH. « Atmospheric Corrosion of Lead and its Alloys », *Atmospheric Corrosion* (sous la direction de W.H. Ailor), New York, John Wiley & Sons, 1982, p. 393–404.

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering, 3e édition*, New York, McGraw-Hill, 1986.

GARRELS, R.M. et C.L. CHRIST. *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Boston, Jones and Bartlett Publishers, 1990.

GU, J.-D., T.E. FORD et R. MITCHELL. « Microbiological Corrosion of Metals », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 915–927.

HUGHES, J. « Ten Myths about the Preservation of Historic Sites in Antarctica and Some Implications for Mawson's Huts at Cape Denison », *Polar Record*, no 36 (2000), p. 117–130.

HUGHES, J., G. KING et W. GANTHER. « Application of Corrosion Data to Develop Conservation Strategies for a Historic Building in Antarctica », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 13e réunion triennale, Rio de Janeiro, Brésil* (sous la direction de R. Vontobel), Londres, James & James Science Publishers, 2002, p. 865–870.

HUGHES, R. et M. ROWE. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Londres, Crafts Council, 1982.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Comment reconnaître la corrosion active*, Notes de l'ICC, no 9/1, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

JUNGE, C.E. et R.T. WERBY. « The Concentration of Chloride, Sodium, Potassium, Calcium, and Sulfate in Rain Water over the United States », *Journal of Meteorology*, no 15 (1958), p. 417–425.

KING, G.A. « Atmospheric Corrosion in Cold Regions », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 323–328.

LAQUE, F.L. *Marine Corrosion: Causes and Prevention*, New York, John Wiley & Sons, 1975.

LOBNIG, R.E., R.P. FRANKENTHAL, D.J. SICONOLFI et J.D. SINCLAIR. « The Effect of Submicron Ammonium Sulfate Particles on the Corrosion of Copper », *Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices*, Pennington, The Electrochemical Society, 1993, p. 336–356.

MACLEOD, I.D. « Shipwrecks and Applied Electrochemistry », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 118 (1981), p. 291–303.

MAREK, M.I., C.A. NATALIE et D.L. PIRON. « Thermodynamics of Aqueous Corrosion », *Metals Handbook*, 9e éd., vol. 13, *Corrosion*, Materials Park, ASM International, 1987, p. 18–28.

MATTSSON, E. « The Atmospheric Corrosion Properties of Some Common Structural Metals — A Comparative Study », *Materials Performance*, n° 21 (1982), p. 9–19.

MATTSSON, E. et R. HOLM. « Atmospheric Corrosion of Copper and its Alloys », *Atmospheric Corrosion* (sous la direction de W.H. Ailor), New York, John Wiley & Sons, 1982, p. 365–381.

MCNEIL, M. et L.S. SELWYN. « Electrochemical Processes in Metallic Corrosion », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 605–614.

PAYER, J.H. « Bronze Corrosion: Rates and Chemical Processes », *Dialogue, n° 89 — The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1992, p. 103–121.

PAYER, J.H., G. BALL, B.I. RICKETT et H.S. KIM. « Role of Transport Properties in Corrosion Product Growth », *Materials Science and Engineering*, n° A198 (1995), p. 91–102.

PEARSON, C. (directeur). *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Londres, Butterworths, 1987.

PHIPPS, P.B.P. et D.W. RICE. « The Role of Water in Atmospheric Corrosion », *Corrosion Chemistry, ACS Symposium Series*, n° 89 (sous la direction de G.R. Brubaker et P.B.P. Phipps), Washington, American Chemical Society, 1979, p. 235–261.

POURBAIX, M, N. DE ZOUBOV et J. VAN MUYLDER. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1963.

RAISWELL, R. « Defining the Burial Environment », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 595–604.

REVIE, R.W. (directeur). *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd., New York, John Wiley & Sons, 2000.

RUGGERI, R.T. et T.R. BECK. « An Analysis of Mass Transfer in Filiform Corrosion », *Corrosion*, n° 39 (1983), p. 452–465.

SCOTT, D.A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 2002.

SELWYN, L. *Détermination de la concentration des ions chlorure en solutions aqueuses par titrage potentiométrique*, rapport de recherche de l'ICC, n° 2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2001.

SKOOG, D.A., D.M. WEST et F.J. HOLLER. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5e édition, New York, Saunders College Publishing, 1988.

TULLMIN, M. et P.R. ROBERGE. « Atmospheric Corrosion », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 305–321.

VANÝSEK, P. « Electrochemical Series », *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79e édition, Boca Raton, CRC Press, 1998, p. 8-21–8-31.

YOUNG, R.D. *Contemporary Patination*, 5e édition, Escondido, Sculpt Nouveau, 2000.

CHAPITRE 3. PROBLÈMES DE CORROSION PARTICULIERS

BACON, L. « The Deterioration of Four Giorgi Flutes made of Ebonite and a Possible Method for their Conservation », *Conservation Today: Papers presented at the UKIC 30th Anniversary Conference, 1988* (sous la direction de V. Todd), Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1988, p. 96–100.

BAILEY, R.A. et J.A. ZACCARDI. « Corrosion of Copper and Other Metals by Perspiration », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 144 (1983), p. 443–448.

BAMBERGER, J.A., E.G. HOWE et G. WHEELER. « A Variant Oddy Test Procedure for Evaluating Materials used in Storage and Display Cases », *Studies in Conservation*, n° 44 (1999), p. 86–90.

BANIK, G. « Decay Caused by Iron-gall Inks », *Iron-gall Ink Corrosion; Proceedings European Workshop on Iron-gall Ink Corrosion*, Amsterdam, Institut du patrimoine culturel des Pays-Bas, 1997, p. 21–26.

BANIK, G., H. STACHELBERGER et O. WÄCHTER. « Investigation of the Destructive Action of Copper Pigments on Paper and Consequences for Conservation », *Science and Technology in the Service of Conservation* (sous la direction de N.S. Brommelle et G. Thomson), Londres, Institut international pour la conservation, 1982, p. 75–78.

BICCHIERI, M. et S. PEPA. « The Degradation of Cellulose with Ferric and Cupric Ions in a Low-acid Medium », *Restaurator*, n° 17 (1996), p. 165–183.

BRADLEY, S. et D. THICKETT. « The Pollution Problem in Perspective », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 12e réunion triennale, Lyon, France* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1999, p. 8–13.

BURMESTER, A. et J. KOLLER. « Known and New Corrosion Products on Bronzes: Their Identification and Assessment, Particularly in Relation to Organic Protective Coatings », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 97–103.

CORBEIL, M.-C. et E. MOFFATT. *Analysis of a Corrosion Sample*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3513, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1996.

COXON, H.C. « Practical Pitfalls in the Identification of Plastics », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 395–409.

DANIELS, V. et M. LEESE. « The Degradation of Silk by Verdigris », *Restaurator*, n° 16 (1995), p. 45–63.

DANIELS, V. et S. WARD. « A Rapid Test for the Detection of Substances which will Tarnish Silver », *Studies in Conservation*, n° 27 (1982), p. 58–60.

DEASY, C.L. « Degradation of Collagen by Metal Ion – Hydrogen Peroxide Systems. I. Evidence for a Free Radical-catalyzed Depolymerization Mechanism », *Journal of American Leather Chemists Association*, n° 62 (1967), p. 258–269.

DIGNARD, C. et G. GORDON. « Metal Ion Catalysed Oxidation of Skin: Treatment of the Fur Trim and Collar on a Velvet Cape », *Journal de l'Association canadienne pour la conservation et la restauration des biens culturels*, n° 24 (1999), p. 11–22.

DONOVAN, P.D. et J. STRINGER. « Corrosion of Metals and their Protection in Atmospheres containing Organic Acid Vapours », *British Corrosion Journal*, n° 6 (1971), p. 132–138.

EMERY, J.A. et H.A. SCHROEDER. « Iron-catalyzed Oxidation of Wood Carbohydrates », *Wood Science and Technology*, n° 8 (1974), p. 123–137.

FENN, J. « The Cellulose Nitrate Time Bomb: Using Sulphonephthalein Indicators to Evaluate Storage Strategies », *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture* (sous la direction de J. Heuman), Londres, Archetype Publications, 1995, p. 87–92.

GENT, M. et J. REES. « A Conservation Treatment to Remove Residual Iron from Platinum Prints », *The Paper Conservator*, n° 18 (1994), p. 90–95.

GILBERG, M. « The Use of Camphor to Protect Silver Against Tarnishing », *International Institute for Conservation - Canadian Group Newsletter*, n° 12 (1987), p. 19.

GRAF, E., J.R. MAHONEY, R.G. BRYANT et J.W. EATON. « Iron-catalyzed Hydroxyl Radical Formation », *The Journal of Biological Chemistry*, n° 259 (1984), p. 3620–3624.

GREEN, L.R. et D. THICKETT. « Testing Materials for Use in the Storage and Display of Antiquities — A Revised Methodology », *Studies in Conservation*, n° 40 (1995), p. 145–152.

HATCHFIELD, P.B. *Pollutants in the Museum Environment*, Londres, Archetype Publications, 2002.

HELWIG, K., G. SANSOUCY et J. SIROIS. *Analysis of Corrosion on a Set of Pastel Crayons*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3899, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2001.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Le test Beilstein - Une méthode simple pour déceler la présence de chlore dans les matériaux organiques et polymériques et quelques exemples de matériaux testés*, Notes de l'ICC, n° 17/1, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Mise en réserve des métaux*, Notes de l'ICC, n° 9/2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1995.

LEE, L.R. et D. THICKETT. « The Oddy Test — An Accelerated Corrosion Test for Effects on Metals », *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper, n° 111, Londres, British Museum Publications Ltd., 1996a, p. 14–21.

LEE, L.R. et D. THICKETT. « The Azide Test — For Sulphur Containing Materials », *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper, n° 111, Londres, British Museum Publications Ltd., 1996b, p. 22–24.

LEE, L.R. et D. THICKETT. « Why is Testing Necessary? », *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper, n° 111, Londres, British Museum Publications Ltd., 1996c, p. 1–10.

LEWIS, S. (Conservateur principal, département d'entomologie, Natural History Museum, Londres, Royaume-Uni), communication personnelle, février 2002.

LIND, S.E. « Corrosion of Metals by Human Sweat and its Prevention », *Corrosion Science*, n° 12 (1972), p. 749–755.

LOBNIG, R.E., R.P. FRANKENTHAL, D.J. SICONOLFI et J.D. SINCLAIR. « The Effect of Submicron Ammonium Sulfate Particles on the Corrosion of Copper », *Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices*, Pennington, The Electrochemical Society, 1993, p. 336–356.

LUNNING, E. « Silver Safe », *AIC Newsletter*, n° 5 (1980), p. 13.

MAIRINGER, F., G. BANIK, H. STACHELBERGER, A. VENDL et J. PONAHLO. « The Destruction of Paper by Green Copper Pigments, Demonstrated by a Sample of Chinese Wallpaper », *Conservation Within Historic Buildings* (sous la direction de N.S. Brommelle, G. Thomson et P. Smith), Londres, Institut international pour la conservation, 1980, p. 180–185.

MILLER, J.E. et B.M. REAGAN. « Degradation in Weighted and Unweighted Historic Silks », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 28 (1989), p. 97–115.

NAGY, E. « Corrosion Intercept Tent Packing and Handling System for Donald Judd's Brass and Copper Sculptures: Experiences with Packing and Handling Methods », *AIC Objects Specialty Group Postprints*, n° 6 (1999), p. 11–35.

NEEVEL, J.G. « Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Irongall Inks », *Restaurator*, n° 16 (1995), p. 143–160.

ODDY, A. « An Unsuspected Danger in Display », *Museums Journal*, n° 73 (1973), p. 27–28.

ODDY, A. « The Corrosion of Metals on Display », *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, Londres, Institut international pour la conservation, 1975, p. 235–237.

ODEGAARD, N., S. CARROLL et W.S. ZIMMT. *Material Characterization Tests for Objects of Art and Archaeology*, Londres, Archetype Publications, 2000.

REISSLAND, B. « Ink Corrosion: Aqueous and Non-aqueous Treatment of Paper Objects — State of the Art », *Restaurator*, n° 20 (1999), p. 167–180.

RICHARDSON, G.M. et R.S. MALTHUS. « Salts for Static Control of Humidity at Relatively Low Levels », *Journal of Applied Chemistry*, n° 5 (1955), p. 557–567.

SCHRENK, J.L. « Corrosion and Past "Protective" Treatments of the Benin "Bronzes" in the National Museum of African Art », *Materials Issues in Art and Archaeology. II* (sous la direction de P.B. Vandiver, J. Druzik et G.S. Wheeler), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 185, Warrendale, Materials Research Society, 1991, p. 805–812.

SCHRENK, J.L. « The Royal Art of Benin: Surfaces, Past and Present », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 51–62.

SCOTT, D.A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 2002.

SCOTT, D.A., Y. TANIGUCHI et E. KOSETO. « The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates », *Reviews in Conservation*, n° 2 (2001), p. 73–91.

SELWYN, L. *Détermination de la concentration des ions chlorure en solutions aqueuses par titrage potentiométrique*, Rapport de recherche de l'ICC, n° 2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2001.

SEMCZAK, C.M. « A Comparison of Chloride Tests », *Studies in Conservation*, n° 22 (1977), p. 40–41.

SHASHOUA, Y.R. *Inhibiting the Deterioration of Plasticized Poly(vinyl chloride) — A Museum Perspective*. thèse de doctorat, Copenhague, The National Museum of Denmark, 2001.

SIROIS, J. *Analysis of Corrosion Wavemeter Coil: Copper and Ebonite Interface*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3452, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1995.

SIROIS, J. et E. MOFFATT. *Analysis of Green Corrosion and Pin Associated with an Insect Specimen*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 4084, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002.

SIROIS, J., E. MOFFATT et L. SELWYN. *Analysis of Corrosion Products on Bronze Sculptures (Phase III)*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3864, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002.

SIROIS, J., E. MOFFATT et L. SELWYN. *Analysis of Corrosion Products on Bronze Sculptures (Phase IV)*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 4153, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2003.

TANG, L.C. « Determination of Iron and Copper in 18th and 19th Century Books by Flameless Atomic Absorption Spectroscopy », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 17 (1978), p. 19–32.

TÉTREAULT, J. « Matériaux d'expositions : les bons, les mauvais et les autres... », document en ligne, site Web de l'Institut canadien de conservation, rubrique Information sur la conservation, 1er avril 1994, http://www.cci-icc.gc.ca/document-manager/ view-document_f.cfm?Document_ID=83&ref=co traduit de l'anglais *Display Materials : The good, The bad and The Ugly*, paru dans les actes de la conférence de la Scottish Society for Conservation and Restoration: Exhibitions and Conservation, Édimbourg, 1994, pp. 79-87.

TÉTREAULT, J. *Revêtements pour l'exposition et la mise en réserve dans les musées*, Bulletin technique de l'ICC n° 21, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1999.

TÉTREAULT, J. *Polluants dans les musées et les archives : évaluation des risques, stratégies de contrôle et gestion de la préservation*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2003.

THICKETT, D., S. BRADLEY et L. LEE. « Assessment of the Risks to Metal Artifacts posed by Volatile Carbonyl Pollutants », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 260–264.

TILBROOKE, D. « The Fatty Acid Corrosion of Copper Alloys and its Treatment », *ICCM Bulletin*, n° 6 (1980), p. 46–52.

WILLIAMS, J.C., C.S. FOWLER, M.S. LYON et T.L. MERRILL. « Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper », *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value* (sous la direction de J.C. Williams), Advances in Chemistry Series, n° 164, Washington, American Chemical Society, 1977, p. 37–61.

WILLIAMS, R.S. *Accretion on Marconi Magnetic Metal Detector*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 1855, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1982.

WILLIAMS, R.S. *Accretion on Accumulator Wheels of Van de Graaf Generator*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 2765, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1988.

WILLIAMS, R.S. *Test ponctuel à la diphénylamine pour déceler la présence de nitrate de cellulose dans les objets de musée*, Notes de l'ICC, n° 17/2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1994a.

WILLIAMS, R.S. *Exposition et mise en réserve des objets de musée contenant du nitrate de cellulose*, Notes de l'ICC, n° 15/3, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1994b.

WILLIAMS, R.S. *La préservation des objets en caoutchouc ou en plastique*, Notes de l'ICC, n° 15/1, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

WILLIAMS, R.S. « Care of Plastics: Malignant Plastics », *WAAC Newsletter*, n° 24 (2002), p. 10–15.

WYPYSKI, M.T. « Technical Examination of a 19th C. Zinc Outdoor Sculpture », *Papers Presented by Trainees at the Fifteenth Annual Art Conservation Training Programs Conference, 1989*, Cambridge, Harvard University Art Museums, 1990.

CHAPITRE 4. INTRODUCTION AUX MÉTAUX

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

CRC PRESS. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79e édition, Boca Raton, CRC Press, 1998.

ROSSOL, M. *The Artist's Complete Health and Safety Guide*, 3e édition, New York, Allworth Press, 2002.

SCOTT, D.A. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute et J. Paul Getty Museum, 1991.

WANHILL, R.J.H. *Microstructurally-induced Embrittlement of Archaeological Silver*, rapport NLR-TP-2001-032, Amsterdam, Agence spatiale néerlandaise, 2001.

CHAPITRE 5. L'ALUMINIUM

ADAMS, C. et D. HALLAM. « Finishes on Aluminium — A Conservation Perspective », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 273–286.

ALUMINUM ASSOCIATION. *Care of Aluminum*, 5e édition,Washington, The Aluminum Association, 1983.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BURNS, R.M. et W.W. BRADLEY. *Protective Coatings for Metals*, 3e édition, American Chemical Society Monograph Series, no 163, Londres, Reinhold, 1967.

CAYLESS, R.B.C. « Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys », *Metals Handbook. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials*, Materials Park, ASM International, 1990, p. 15–28.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

CORBEIL, M.-C., K. HELWIG et L. SELWYN. *Analysis of a Metal Part from a Halifax Bomber*, rapport analytique LRA de l'ICC, no 3444, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1995.

DEGRIGNY, C. « Stabilisation de moteurs d'avions immergés », *Studies in Conservation*, no 40 (1995), p. 10–18.

DEGRIGNY, C. « La mise au point d'un traitement cathodique de stabilisation de vestiges aéronautiques immergés en alliages d'aluminium », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 373–380.

DOYLE, W. « Aluminium 2: Hiduminium and RR Aluminium alloys up to 1950 », *Historical Metallurgy*, no 19 (1985), p. 44–47.

DUNCAN, S. « Aluminium: Its Alloys, Coatings and Corrosion », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 27–32.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Aluminum », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 84–87.

GHALI, E. « Aluminum and Aluminum Alloys », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 677–716.

GRAEDEL, T.E. « Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Atmosphere », *Journal of the Electrochemical Society*, no 136 (1989), p. 204C–212C.

GREEN, L.R. et D. THICKETT. « Modern Metals in Museum Collections », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 261–272.

HALLAM, D.L., C.D. ADAMS, G. BAILEY et G.A. HEATH. « Redefining the Electrochemical Treatment of Historic Aluminium Objects », *Metal 95* (sous la direction de I.D. MacLeod, S.L. Pennec et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1997, p. 220–222.

HAMMOND, C.R. « The Elements — Aluminum », p. 4-3 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79e édition, Boca Raton, CRC Press, 1998.

HOLLINGSWORTH, E.H., H.Y. HUNSICKER et P.A. SCHWEITZER. « Aluminum Alloys », *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2e éd. (sous la direction de P.A. Schweitzer), New York, Marcel Dekker, 1989, p. 153–186.

HOLROYD, N.J.H. « Aluminum Alloys », *Environmental Effects on Engineered Materials* (sous la direction de R.H. Jones), New York, Marcel Dekker, 2001, p. 173–251.

KELLEY, S. « Aluminum », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 47–51.

KING, F. « Aluminium 1: 1900–1950 », *Historical Metallurgy*, no 19 (1985), p. 39–43.

KRAUSE, C.L. et C. MISHLER. *Standard Catalogue of World Coins* (sous la direction de C.R. Bruce II), Iola, Krause Publications, 1991.

LETH-OLSEN, H. et K. NISANCIOGLU. « Filiform Corrosion of Aluminium Sheet. I. Corrosion Behaviour of Painted Material », *Corrosion Science*, no 40 (1998), p. 1179–1194.

MACLEOD, I.D. « Stabilization of Corroded Aluminium », *Studies in Conservation*, no 28 (1983), p. 1–7.

RUGGERI, R.T. et T.R. BECK. « An Analysis of Mass Transfer in Filiform Corrosion », *Corrosion*, no 39 (1983), p. 452–465.

SIROIS, J., E. MOFFATT, L. SELWYN et C. BIGRAS. *Analysis of Corrosion and Accretion on a Gemini Space Glove*, rapport analytique LRA de l'ICC, no 4033, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002.

STALEY, J.T. « History of Wrought-aluminum-alloy Development », *Aluminum Alloys — Contemporary Research and Applications*, vol. 31 (sous la direction de A.K. Vasudevan et R.D. Doherty), San Diego, Academic Press, 1989, p. 3–31.

STALEY, J.T. et W. HAUPIN. « Aluminum and Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1992, p. 184–251.

STEELE, G.D. « Filiform Corrosion on Architectural Aluminum — A Review », *Aluminum Industry*, nº 13 (1994), p. 3–7.

WAITE, J.G. « Aluminum; Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 149–153.

YOUNG, M. « Aluminium 3: The Early History of Alloys », *Historical Metallurgy*, nº 19 (1985), p. 48–56.

ZAHNER, L.W. « Aluminum », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995a, p. 29–91.

ZAHNER, L.W. « Metallic Coatings on Metals », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995b, p. 299–334.

CHAPITRE 6. LE CUIVRE

ALUNNO-ROSSETTI, V. et M. MARABELLI. « Analyses of the Patinas of a Gilded Horse of St. Mark's Basilica in Venice: Corrosion Mechanisms and Conservation Problems », *Studies in Conservation*, nº 21 (1976), p. 161–170.

ASHURST, J. et N. ASHURST. « Traditional Copper Roofing », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988, p. 42–79.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BABOIAN, R. « Galvanic Corrosion on the Statue of Liberty », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 93–99.

BABOIAN, R., E.B. CLIVER et E.L. BELLANTE (directeurs). *The Statue of Liberty Restoration*, Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990.

BACON, L. « The Deterioration of Four Giorgi Flutes made of Ebonite and a Possible Method for their Conservation », *Conservation Today: Papers presented at the UKIC 30th Anniversary Conference, 1988* (sous la direction de V. Todd), Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1988, p. 96–100.

BAILEY, R.A. et J.A. ZACCARDI. « Corrosion of Copper and Other Metals by Perspiration », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, nº 144 (1983), p. 443–448.

BARCLAY, R.L. « The Metal », *The Art of the Trumpet-maker: The Materials, Tools, and Techniques of the Seventeenth and Eighteenth Centuries in Nuremberg*, Early Music Series, nº 14, Oxford, Oxford University Press, 1992, p. 33–66.

BARCLAY, R.L. « The Metals of the Scientific Instrument Maker: Part I: Brass », *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, nº 39 (1993), p. 32–36.

BAYLEY, J. « The Production of Brass in Antiquity with Particular Reference to Roman Britain », *2000 Years of Zinc and Brass*, British Museum Occasional Paper, nº 50, Londres, British Museum Publications Ltd., 1998, p. 7–26.

BIRNIE, L. « Special Finishes on Non-ferrous Metals at the National Maritime Museum », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 148–154.

BRADLEY, S. et D. THICKETT. « The Pollution Problem in Perspective », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 12e réunion triennale, Lyon, France* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1999, p. 8–13.

BREEDIS, J.F. et R.N. CARON. « Wrought Copper and Wrought Copper Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 7, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 429–473.

BROCK, A.J. « Corrosion of Copper and its Alloys », *Environmental Effects on Engineered Materials* (sous la direction de R.H. Jones), New York, Marcel Dekker, 2001, p. 115–150.

BULLARD, S.J., S.D. CRAMER, B.S. COVINO et G.R. HOLCOMB. « Copper Corrosion in Coastal Oregon », *Corrosion 98*, document nº 700, Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1998, p. 700/1–700/10.

BURMESTER, A. et J. KOLLER. « Known and New Corrosion Products on Bronzes: Their Identification and Assessment, Particularly in Relation to Organic Protective Coatings », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 97–103.

CHASE, W.T. « Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 85–117.

CHILD, R. « The Identification of Post-Industrial Revolution Metals », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 7–14.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

CLYDESDALE, A. « The Buiston Bowl: Cleaning Trials for Chalcopyrite Removal », *SSCR Journal*, n° 4 (1993), p. 12–14.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. « Standard Designations for Wrought and Cast Copper and Copper Alloys », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 02.01*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001, p. 865–893.

CORFIELD, M. « Copper Plating on Iron », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 276–283.

COWDEN, A.B. « Nickel Silver », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 59–63.

CRADDOCK, P.T. (directeur). *2000 Years of Zinc and Brass*, British Museum Occasional Paper, n° 50, Londres, British Museum Publications Ltd., 1998.

CRADDOCK, P. et A. GIUMLIA-MAIR. « *H_mn-Km*, Corinthian Bronze, *Shakudo*: Black-patinated Bronze in the Ancient World », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 101–127.

CSER, L., J. SIROIS, E. MOFFATT, K. HELWIG et S. STOCK. « The Examination and Analysis of the Interior and Exterior Decorative Elements of the Library of Parliament », *La conservation des intérieurs patrimoniaux*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2000, p. 17–24.

DAY, J. « Copper, Zinc and Brass Production », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991, p. 131–199.

DUNCAN, S.J. et H. GANIARIS. « Some Sulphide Corrosion Products on Copper Alloys and Lead Alloys from London Waterfront Sites », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 109–118.

DUTRIZAC, J.E. et J.B. O'REILLY. « The Origins of Zinc and Brass », *Bulletin ICM*, n° 77 (1984), p. 69–73.

EGGERT, G. et H. KUTZKE. « All that Glitters is Not Pseudogold: A Study in Pseudo-pseudogilding », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 13e réunion triennale, Rio de Janeiro, Brésil* (sous la direction de R. Vontobel), Londres, James & James Science Publishers, 2002, p. 860–864.

EGGERT, G. et U. SOBOTTKA-BRAUN. « Black Spots on Bronzes and Elemental Sulphur », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 12e réunion triennale, Lyon, France* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1999, p. 823–827.

FABRIZI, M., H. GANIARIS, S. TARLING et D.A. SCOTT. « The Occurrence of Sampleite, A Complex Copper Phosphate, as a Corrosion Product on Copper Alloy Objects from Memphis, Egypt », *Studies in Conservation*, n° 34 (1989), p. 45–51.

FABRIZI, M. et D. SCOTT. « Unusual Copper Corrosion Products and Problems of Identity », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 131–133.

FJAESTAD, M., A.G. NORD, K. TRONNER, I.ULLÉN et A. LAGERLÖF. « Environmental Threats to Archaeological Artefacts », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 11e réunion triennale, Édimbourg, Écosse* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1996, p. 870–875.

FJAESTAD, M., I. ULLÉN, A.G. NORD, K. TRONNER, G.C. BORG et M. SANDBERG. « Are Recently Excavated Bronze Artifacts More Deteriorated than Earlier Finds? », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 71–79.

FLOTTE, J. et J. DOMMERMUTH. « Richard Lippold's *The Sun* — Investigation and Treatment Considerations », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 329–336.

FRANZON, M. *Deterioration and Conservation of Enamelled Objects*, thèse, Göteborg, Université de Göteborg, 2000.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Copper and Copper Alloys », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992a, p. 22–34.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Nickel and Nickel Alloys », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992b, p. 35–41.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Lead », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992c, p. 8–11.

GEORGE, D.B. « Copper », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 7, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 381–428.

GETTENS, R.J. « Patina: Noble and Vile », *Art and Technology: A Symposium on Classical Bronzes* (sous la direction de S. Doeringer, D.G. Mitten et A. Steinberg), Cambridge, MIT Press, 1970, p. 57–72.

GETTENS, R.J. et C. FRONDEL. « Chalconatronite: An Alteration Product on Some Ancient Egyptian Bronzes », *Studies in Conservation*, nº 2 (1955), p. 64–75.

GETTENS, R.J. et E.W. FITZHUGH. « Azurite and Blue Verditer », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2 (sous la direction de A. Roy), Washington, National Gallery of Art, 1993a, p. 23–35.

GETTENS, R.J. et E.W. FITZHUGH. « Malachite and Green Verditer », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2 (sous la direction de A. Roy), Washington, National Gallery of Art, 1993b, p. 183–202.

GILBERG, M. « History of Bronze Disease and its Treatment », *Recent Advances in Conservation* (sous la direction de V. Daniels), British Museum Occasional Paper, nº 65, Londres, British Museum Publications Ltd., 1988, p. 59–70.

GOHARD, F. « Addendum: Gilding the Flame », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 146.

GRAEDEL, T.E. « Copper Patinas Formed in the Atmosphere — II. A Qualitative Assessment of Mechanisms. *Corrosion Science*, nº 27 (1987a), p. 721–740.

GRAEDEL, T.E. « Copper Patinas Formed in the Atmosphere — III. A Semi-quantitative Assessment of Rates and Constraints in the Greater New York Metropolitan Area », *Corrosion Science*, nº 27 (1987b), p. 741–769.

GRAEDEL, T.E., J.P. FRANEY, G.W. KAMMLOTT et J.M. VANDENBERG. « The Atmospheric Sulfidation of Copper Single Crystals », *Journal of the Electrochemical Society*, nº 134 (1987a), p. 1632–1635.

GRAEDEL, T.E., K. NASSAU et J.P. FRANEY. « Copper Patinas Formed in the Atmosphere — I. Introduction », *Corrosion Science*, nº 27 (1987b), p. 639–657.

GRICE, J.D. et E. GASPARRINI. « Spertiniite, $Cu(OH)_2$, a New Mineral from the Jeffrey Mine, Quebec », *Canadian Mineralogist*, nº 19 (1981), p. 337–340.

GRIFFIN, P.S. « The Selective Use of Gilding on Egyptian Polychromed Bronzes », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 49–72.

GRISSOM, C.A. « The Conservation of Outdoor Zinc Sculpture », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B.B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 279–304.

HABASHI, F. « Mirrors Through the Ages », *Bulletin ICM*, nº 91 (1998), p. 87–90.

HAYDEN, R.S. et T.W. DESPONT. *Restoring the Statue of Liberty*, New York, McGraw-Hill, 1986.

HELWIG, K., G. SANSOUCY et J. SIROIS. *Analysis of Corrosion on a Set of Pastel Crayons*, rapport analytique LRA de l'ICC, nº 3899, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2001.

HJELM-HANSEN, N. « Cleaning and Stabilization of Sulphide-corroded Bronzes », *Studies in Conservation*, nº 29 (1984), p. 17–20.

HORIE, C.V. et J.A. VINT. « Chalconatronite: A By-product of Conservation? », *Studies in Conservation*, nº 27 (1982), p. 185–186.

HOWIE, F.M. « Sulphides and Allied Minerals in Collections », *The Care and Conservation of Geological Material: Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds* (sous la direction de F.M. Howie), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992, p. 56–69.

HUGHES, R. « Artificial Patination », *Dialogue 89 — The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1992, p. 231–243.

HUGHES, R. « Artificial Patination », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 1–18.

HUGHES, R. et M. ROWE. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Londres, Crafts Council, 1982.

JAMBOR, J.L., J.E. DUTRIZAC, A.C. ROBERTS, J.D. GRICE et J.T. SZYMANSKI. « Clinoatacamite, a New Polymorph of $Cu_2(OH)_3Cl$ and its Relationship to Paratacamite and "Anarakite" », *Canadian Mineralogist*, n° 34 (1996), p. 61–72.

KAMMLOTT, G.W., J.P. FRANEY et T.E. GRAEDEL. « Atmospheric Sulfidation of Copper Alloys », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 131 (1984), p. 505–511.

KÜHN, H. « Verdigris and Copper Resinate », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2 (sous la direction de A. Roy), Washington, National Gallery of Art, 1993, p. 131–158.

LAMBERT, J.B. « Metals », *Traces of the Past; Unraveling the Secrets of Archaeology through Chemistry*, Reading, Perseus Books, 1997, p. 168–213.

LANG, R. « Corrosion of Copper–alloy Antiquities in Wooden Storage Boxes », *Conservation News*, n° 61 (1996), p. 57–58.

LA NIECE, S. « Silver Plating on Copper, Bronze and Brass », *The Antiquaries Journal*, n° 70 (1990), p. 102–114.

LA NIECE, S. « Japanese Polychrome Metalwork », *Archaeometry '90* (sous la direction de E. Pernicka et G.A. Wagner), Berlin, Birkhäuser Verlag, 1991, p. 87–94.

LA NIECE, S. « Silvering », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 201–210.

LARSEN, E.B. *Electrotyping*, Copenhague, School of Conservation, 1984.

LEE, L.R. et D. THICKETT. « Why is Testing Necessary? », *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper, n° 111, Londres, British Museum Publications Ltd., 1996, p. 1–10.

LINS, A. « Outdoor Bronzes: Some Basic Metallurgical Considerations », *Sculptural Monuments in an Outdoor Environment* (sous la direction de V.N. Naudé), Philadelphie, Pennsylvania Academy of the Fine Arts, 1985, p. 8–20.

LINS, A. et T. POWER. « The Corrosion of Bronze Monuments in Polluted Urban Sites: A Report on the Stability of Copper Mineral Species at Different pH Levels », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B.B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 119–151.

LOBNIG, R., J.D. SINCLAIR, M. UNGER et M. STRATMANN. « Mechanism of Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Ammonium Sulfate Particles », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 150 (2003), p. A835–A849.

MACLEOD, I.D. « Conservation of Corroded Copper Alloys: A Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions », *Studies in Conservation*, n° 32 (1987a), p. 25–40.

MACLEOD, I.D. « Stabilization of Corroded Copper Alloys: A Study of Corrosion and Desalination Mechanisms », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 8e réunion triennale, Sydney, Australie* (sous la direction de K. Grimstad), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1987b, p. 1079–1085.

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, n° 36 (1991), 222–234.

MASSEY, A.G. « Copper », *The Chemistry of Copper, Silver and Gold*, New York, Pergamon Press, 1973, p. 1–78.

MATTSSON, E. et R. HOLM. « Atmospheric Corrosion of Copper and its Alloys », *Atmospheric Corrosion* (sous la direction de W.H. Ailor), New York, John Wiley & Sons, 1982, p. 365–381.

MCDONNELL, J.G. « Pyrotechnology », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 493–505.

MCNEIL, M.B., J.M. JONES et B.J. LITTLE. « Production of Sulfide Minerals by Sulfate-reducing Bacteria during Microbiologically Influenced Corrosion of Copper », *Corrosion*, n° 47 (1991), p. 674–677.

MCNEIL, M.B. et B.J. LITTLE. « Corrosion Products and Mechanisms in Long Term Corrosion of Copper », *Scientific Basis for Nuclear Waste Management. XIV*, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 212, Warrendale, Materials Research Society, 1991, p. 311–316.

MCNEIL, M.B. et B.J. LITTLE. « The Use of Mineralogical Data in Interpretation of Long-term Microbiological Corrosion Processes: Sulfiding Reactions », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 38 (1999), p. 186–199.

MCNEIL, M.B. et D.W. MOHR. « Interpretation of Bronze Disease and Related Copper Corrosion Mechanisms in Terms of Log-Activity Diagrams », *Materials Issues in Art and Archaeology. III* (sous la direction de P.B. Vandiver, J.R. Druzik, G.S. Wheeler et I.C. Freestone), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 267, Warrendale, Materials Research Society, 1992a, p. 1055–1063.

MCNEIL, M.B. et D.W. MOHR. « Sulfate Formation during Corrosion of Copper Alloy Objects », *Materials Issues in Art and Archaeology. III* (sous la direction de P.B. Vandiver, J.R. Druzik, G.S. Wheeler et I.C. Freestone), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 267, Warrendale, Materials Research Society, 1992b, p. 1047–1053.

MCNEIL, M.B. et D.W. MOHR. « Formation of Copper–Iron Sulfide Minerals during Corrosion of Artifacts and Possible Implications for Pseudogilding », *Geoarchaeology*, n° 8 (1993), p. 23–33.

MCNEIL, M. et L.S. SELWYN. « Electrochemical Processes in Metallic Corrosion », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 605–614.

MEAKIN, J.D., D.L. AMES et D.A. DOLSKE. « Degradation of Monumental Bronzes », *Atmospheric Environment*, n° 26B (1992), p. 207–215.

MEEKS, N. « Tin-rich Surfaces on Bronze — Some Experimental and Archaeological Considerations », *Archaeometry*, n° 28 (1986), p. 133–162.

MEEKS, N. « Patination Phenomena on Roman and Chinese High-tin Bronze Mirrors and other Artefacts », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993a, p. 63–84.

MEEKS, N. « Surface Characterization of Tinned Bronze, High-tin Bronze, Tinned Iron and Arsenical Bronze », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993b, p. 247–275.

MERK, L.E. « A Study of Reagents Used in the Stripping of Bronzes », *Studies in Conservation*, n° 23 (1978), p. 15–22.

MURAKAMI, R. « Japanese Traditional Alloys », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 85–94.

NAGY, E. « Corrosion Intercept Tent Packing and Handling System for Donald Judd's Brass and Copper Sculptures: Experiences with Packing and Handling Methods », *AIC Objects Specialty Group Postprints*, n° 6 (1999), p. 11–35.

NEWTON, R. et S. DAVISON. « Deterioration of Glass », *Conservation of Glass*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1989, p. 135–287.

NOTIS, M.R. « The Japanese Alloy *Shakudo*: Its History and its Patination », *The Beginning of the Use of Metals and Alloys* (sous la direction de R. Maddin), Cambridge, MIT Press, 1988, p. 315–327.

ODDY, A. et S.M. BRADLEY. « The Corrosion of Metal Objects in Storage and on Display », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 225–243.

ODDY, A. et M.J. HUGHES. « The Stabilization of 'Active' Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium Sesquicarbonate », *Studies in Conservation*, n° 15 (1970), p. 183–189.

ORGAN, R.M. « The Examination and Treatment of Bronze Antiquities », *Recent Advances in Conservation* (sous la direction de G. Thomson), Londres, Butterworths, 1963, p. 104–110.

ORGAN, R.M. « The Conservation of Bronze Objects », *Art and Technology: A Symposium on Classical Bronzes* (sous la direction de S. Doeringer, D.G. Mitten et A. Steinberg), Cambridge, MIT Press, 1970, p. 73–84.

OTIENO-ALEGO, V., D. HALLAM, A. VIDUKA, G. HEATH et D. CREAGH. « Electrochemical Impedance Studies of the Corrosion Resistance of Wax Coatings on Artificially Patinated Bronze », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 315–319.

PATERAKIS, A.B. « Archaeological Metals in the Ancient Athenian Agora », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 253–259.

PATERAKIS, A.B. « The Hidden Secrets of Copper Alloy Artifacts in the Athenian Agora », *AIC Objects Specialty Group Postprints*, n° 6 (1999), p. 70–76.

PATERAKIS, A.B. « Athenian Gilded Bronzes from a Conservation Perspective », *From the Parts to the Whole* (sous la direction de C.C. Mattusch, A. Brauer et S.E. Knudsen), Portsmouth, *Journal of Roman Archaeology*, 2000, p. 173–177.

PATERAKIS, A.B. « The Influence of Conservation Treatments and Environmental Storage Factors on Corrosion of Copper Alloys in the Ancient Athenian Agora », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 42 (2003), p. 313–339.

POLLARD, A.M., R.G. THOMAS et P.A. WILLIAMS. « Synthesis and Stabilities of the Basic Copper(II) Chlorides Atacamite, Paratacamite and Botallackite », *Mineralogical Magazine*, n° 53 (1989), p. 557–563.

POLLARD, A.M., R.G. THOMAS et P.A. WILLIAMS. « Mineralogical Changes Arising from the Use of Aqueous Sodium Carbonate Solutions for the Treatment of Archaeological Copper Objects », *Studies in Conservation*, n° 35 (1990), p. 148–152.

POLLARD, A.M., R.G. THOMAS et P.A. WILLIAMS. « The Copper Chloride System and Corrosion: A Complex Interplay of Kinetic and Thermodynamic Factors », *Dialogue 89 —The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1992, p. 123–133.

POLLARD, A.M., R.G. THOMAS, P.A. WILLIAMS, J. JUST et P.J. BRIDGE. « The Synthesis and Composition of Georgeite and its Reactions to Form Other Secondary Copper(II) Carbonates », *Mineralogical Magazine*, n° 55 (1991), p. 163–166.

RICHARDSON, H.W. « Copper Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 7, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 505–520.

ROBBIOLA, L., J.-M. BLENGINO et C. FIAUD. « Morphology and Mechanisms of Formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys », *Corrosion Science*, n° 40 (1998a), p. 2083–2111.

ROBBIOLA, L., C. FIAUD et S. PENNEC. « New Model of Outdoor Bronze Corrosion and its Implications for Conservation », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 10e réunion triennale, Washington* (sous la direction de J. Bridgland), Paris, Comité pour la conservation du Conseil international des musées, 1993, p. 796–802.

ROBBIOLA, L., N. PEREIRA, K. THAURY, C. FIAUD et J.-P. LABBÉ. « Decuprification Phenomenon of Cu–Sn Alloys in Aqueous Solution in Nearly Neutral pH Conditions », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998b, p. 136–144.

ROBINET, L. et M.-C. CORBEIL. « The Characterization of Metal Soaps », *Studies in Conservation*, n° 48 (2003), p. 23–40.

RÖMICH, H. *New Conservation Methods for Outdoor Bronze Sculptures*, projet EV5V-CT92-0107, Bruxelles, Commission européenne, 1996.

SCHRENK, J.L. « Corrosion and Past "Protective" Treatments of the Benin "Bronzes" in the National Museum of African Art », *Materials Issues in Art and Archaeology. II* (sous la direction de P.B. Vandiver, J. Druzik et G.S. Wheeler), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 185, Warrendale, Materials Research Society, 1991, p. 805–812.

SCHRENK, J.L. « The Royal Art of Benin: Surfaces, Past and Present », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 51–62.

SCHWEIZER, F. « Bronze Objects from Lake Sites: From Patina to "Biography" », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 33–50.

SCOTT, D.A. « Bronze Disease: A Review of Some Chemical Problems and the Role of Relative Humidity », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 29 (1990), p. 193–206.

SCOTT, D.A. « Copper Compounds in Metals and Colorants: Oxides and Hydroxides », *Studies in Conservation*, n° 42 (1997), p. 93–100.

SCOTT, D.A. « A Review of Copper Chlorides and Related Salts in Bronze Corrosion and as Painting Pigments », *Studies in Conservation*, n° 45 (2000a), p. 39–53.

SCOTT, D.A. « A Review of Gilding Techniques in Ancient South America », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000b, p. 203–222.

SCOTT, D.A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 2002.

SCOTT, D.A., Y. TANIGUCHI et E. KOSETO. « The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates », *Reviews in Conservation*, n° 2 (2001), p. 73–91.

SELWYN, L. « Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 21–47.

SELWYN, L.S., N.E. BINNIE, J. POITRAS, M.E. LAVER et D.A. DOWNHAM. « Outdoor Bronze Statues: Analysis of Metal and Surface Samples », *Studies in Conservation*, n° 41 (1996), p. 205–228.

SEQUEIRA, C.A.C. « Corrosion of Copper and Copper Alloys », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 729–765.

SHASHOUA, Y.R. *Inhibiting the Deterioration of Plasticized Poly(vinyl chloride)— A Museum Perspective*, thèse de doctorat, Copenhague, The National Museum of Denmark, 2001.

SHEARMAN, W.M. *Metal Alloys and Patinas for Castings*. Ashland, Kent State University Press, 1976.

SIROIS, J. *Identification of Blue Corrosion on Egyptian Situla 976.151.45*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 4176, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2003.

SIROIS, J., E. MOFFATT et L. SELWYN. *Analysis of Corrosion Products on Bronze Sculptures (Phase III)*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3864, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2002.

SIROIS, J., E. MOFFATT et L. SELWYN. *Analysis of Corrosion Products on Bronze Sculptures (Phase IV)*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 4153, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2003a.

SIROIS, J., E. MOFFATT et M. SINGER. « The Analysis of Outdoor Bronze Sculptures from the Assemblée nationale in Québec City, Canada », exposé présenté à la Northern Area Eastern Conference [de la National Association of Corrosion Engineers], 15 au 17 septembre 2003b. [On peut se procurer un disque compact du compte rendu de la conférence, au coût de 50 dollars canadiens en s'adressant à Bruce Baldock, Conseil national de recherches du Canada, Institut de recherche en construction, Édifice M-20, 1200, chemin Montréal, Ottawa ON K1A 0R6, Canada; courriel : bruce.baldock@nrc.ca pour obtenir des précisions.]

STRAHAN, D.K. « Treatment of a Silver Dragon for the Removal of Silver Cyanide and Chalconatronite », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 25 (1986), p. 73–81.

STRANDBERG, H. « Reactions of Copper Patina Compounds — I. Influence of Some Air Pollutants », *Atmospheric Environment*, n° 32 (1998a), p. 3511–3520.

STRANDBERG, H. « Reactions of Copper Patina Compounds — II. Influence of Sodium Chloride in the Presence of Some Air Pollutants », *Atmospheric Environment*, n° 32 (1998b), p. 3521–3526.

STRANDBERG, H. « Perspectives on Bronze Sculpture Conservation Modelling Corrosion », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998c, p. 297–302.

STRANDBERG, H. et L.-G. JOHANSSON. « Role of O_3 in the Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of SO_2 », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 144 (1997), p. 2334–2342.

STRANDBERG, H. et L.-G. JOHANSSON. « Some Aspects of the Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Sodium Chloride », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 145 (1998), p. 1093–1100.

STRANDBERG, H., L.-G. JOHANSSON et O. LINDQVIST. « The Atmospheric Corrosion of Statue Bronzes exposed to SO_2 and NO_2 », *Materials and Corrosion*, n° 48 (1997), p. 721–730.

STRANDBERG, H., L.-G. JOHANSSON et J. ROSVALL. « Outdoor Bronze Sculptures — A Conservation View on the Examination of the State of Preservation », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 11e réunion triennale, Édimbourg, Écosse* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1996, p. 894–900.

TEMPLE, S. « Copper 2: Brasses, Bronzes and Nickel Silvers », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985), p. 12–16.

TENNENT, N.H. et T. BAIRD. « The Identification of Acetate Efflorescence on Bronze Antiquities Stored in Wooden Cabinets », *The Conservator*, n° 16 (1992), p., n° 39–47.

THICKETT, D., S. BRADLEY et L. LEE. « Assessment of the Risks to Metal Artifacts posed by Volatile Carbonyl Pollutants », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 260–264.

THICKETT, D. et M. ODLYHA. « Note on the Identification of an Unusual Pale Blue Corrosion Product from Egyptian Copper Alloy Artifacts », *Studies in Conservation*, n° 45 (2000), p. 63–67.

THORNTON, J. « All that Glitters is not Gold: Other Surfaces that Appear to be Gilded », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 307–317.

TILBROOKE, D. « The Fatty Acid Corrosion of Copper Alloys and its Treatment », *ICCM Bulletin*, n° 6 (1980), p. 46–52.

TRENTELMAN, K., L. STODULSKI, D. SCOTT, M. BACK, S. STOCK, D. STRAHAN, A.R. DREWS, A. O'NEILL, W.H. WEBER, A.E. CHEN et S.J. GARRETT. « The Characterization of a New Pale Blue Corrosion Product Found on Copper Alloy Artifacts », *Studies in Conservation*, n° 47 (2002), p. 217–227.

TUNDERMANN, J.H., J.K. TIEN et T.E. HOWSON. « Nickel and Nickel Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 17, New York, John Wiley & Sons, 1996, p. 1–17.

TWAROG, D.L. « Cast Copper Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 7, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 474–505.

VACCARO, A.M. « The Equestrian Statue of Marcus Aurelius », *The Art of the Conservator* (sous la direction de A. Oddy), Washington, Smithsonian Institution Press, 1992, p. 108–121.

VAN ZELST, L. et J.-L. LACHEVRE. « Outdoor Bronze Sculpture: Problems & Procedures of Protective Treatment », *Technology & Conservation*, n° 8 (1983), p. 18–24.

WAITE, J.G. « Copper and Copper Alloys; Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 118–127.

WALLER, R. « Temperature- and Humidity-sensitive Mineralogical and Petrological Specimens », *The Care and Conservation of Geological Material: Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds* (sous la direction de F.M. Howie), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992, p. 25–50.

WAYMAN, M. et P. CRADDOCK. « *Wu tong*, a Neglected Chinese Decorative Technology », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 128–134.

WEAVER, M.E. « Architectural Metalwork », *Conserving Buildings; Guide to Techniques and Materials*, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 175–215.

WEISSER, T.D. « The Use of Sodium Carbonate as a Pre-treatment for Difficult-to-stabilise Bronzes », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 105–108.

WEISSER, T.D. « Some Practical Considerations and Solutions for Preservation in the Museum Environment », *Cultural Property and its Environment*, Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1990, p. 81–96.

WEISSER, T.S. « The De-alloying of Copper Alloys », *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, Londres, Institut international pour la conservation, 1975, p. 207–214.

WILTHEW, P. « Bronze and Silver Corrosion in Display Galleries in the National Museums of Scotland », *Conservation Science in the U.K.* (sous la direction de N.H. Tennent), Londres, James & James Science Publishers, 1993, p. 67–70.

WOODS, T.L. et R.M. GARRELS. « Use of Oxidized Copper Minerals as Environmental Indicators », *Applied Geochemistry*, n° 1 (1986a), p. 181–187.

WOODS, T.L. et R.M. GARRELS. « Phase Relations of Some Cupric Hydroxy Minerals », *Economic Geology*, n° 81 (1986b), p. 1989–2007.

YOUNG, R.D. *Contemporary Patination*, 5e édition, Escondido, Sculpt Nouveau, 2000.

YOUNG, R.D. et R.A. FENNELL. *Methods for Modern Sculptors*, Escondido, Sculpt Nouveau, 1980.

ZAHNER, L.W. « Copper », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995a, p. 92–129.

ZAHNER, L.W. « The Major Copper Alloys — Brasses, Bronzes, and Nickel Silver », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995b, p. 130–182.

CHAPITRE 7. L'OR

ALUNNO-ROSSETTI, V. et M. MARABELLI. « Analyses of the Patinas of a Gilded Horse of St. Mark's Basilica in Venice: Corrosion Mechanisms and Conservation Problems », *Studies in Conservation*, n° 21 (1976), p. 161–170.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

COHN, J.G. et E.W. STERN. « Gold and Gold Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 12, New York, John Wiley & Sons, 1994, p. 738–767.

COURTY, C., H.J. MATHIEU et D. LANDOLT. « Tarnishing of Au–Ag–Cu Alloy Studies by Auger Electron Spectroscopy and Coulometry », *Werkstoffe und Korrosion*, nº 42 (1991), p. 288–295.

CRETU, C. et E. VAN DER LINGEN. « Coloured Gold Alloys », *Gold Bulletin*, nº 32 (1999), p. 115–126.

DICK, L.F.P., H. KAISER et H. KAESCHE. « The Tarnishing of Ag and Ag–Au Alloys in Aqueous Sulfide Solutions and in H_2S Atmospheres », *Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices*, Pennington, The Electrochemical Society, 1993, p. 406–414.

DROST, E. et J. HAUßELT. « Uses of Gold in Jewellery », *Interdisciplinary Science Reviews*, nº 17 (1992), p. 271–292.

EDWARDS, G. « The Conservation of Gilded Archaeological Artefacts: Its Effects and Implications », *Gilding: Approaches to Treatment*, Londres, James & James Science Publishers, 2001, p. 7–12.

EGAN, T.F. et A. MENDIZZA. « Creeping Silver Sulfide », *Journal of the Electrochemical Society*, nº 107 (1960), p. 353–354.

FIORAVANTI, K.J. et R.M. GERMAN. « Corrosion and Tarnishing Characteristics of Low Gold Content Dental Casting Alloys », *Gold Bulletin*, nº 21 (1988), p. 99–110.

FORTY, A.J. « Micromorphological Studies of the Corrosion of Gold Alloys », *Gold Bulletin*, nº 14 (1981), p. 25–35.

FRANT, M.S. « Copper Sulfide Creep on Porous Electroplate », *Journal of the Electrochemical Society*, nº 107 (1960), p. 1009–1011.

FRANTZ, J.H. et D. SCHORSCH. « Egyptian Red Gold », *Archeomaterials*, nº 4 (1990), p. 133–152.

GERMAN, R.M. « The Role of Microstructure in the Tarnish of Low-gold Alloys », *Metallography*, nº 14 (1981), p. 253–266.

GOHARD, F. « Addendum: Gilding the Flame », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellant), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 146.

GRIMWADE, M. *Introduction to Precious Metals*, Londres, Newnes Technical Books, 1985.

HALAHAN, F. « Care of Gilded Objects », *Gilding and Surface Decoration* (sous la direction de S. Budden), Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1991, p. 25.

JOHNSON, B.F.G. et R. DAVIS. « Gold », *The Chemistry of Copper, Silver and Gold*, New York, Pergamon Press, 1973, p. 129–186.

KRAMER, M.W. « Architectural Gilding on Exterior Metal: An Overview of Materials and Methodology », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 351–361.

LECHTMAN, H.N. « Ancient Methods of Gilding Silver: Examples from the Old and New Worlds », *Science and Archaeology* (sous la direction de R.H. Brill), Cambridge, MIT Press, 1971, p. 2–30.

LEWIS, L. « Properties and Applications of Electro-plated Coatings », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 39–40.

LINS, A. « Basic Properties of Gold Leaf », *Gilded Wood: Conservation and History* (sous la direction de D. Bigelow), Madison, Sound View Press, 1991, p. 17–23.

LINS, A. « Gilding Techniques of the Renaissance and After », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 241–265.

LINS, A. et S. MALENKA. « The Use of Mercury Salts in Gold Electroplating », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 267–282.

LINS, P.A. et W.A. ODDY. « The Origins of Mercury Gilding », *Journal of Archaeological Science*, nº 2 (1975), p. 365–373.

MERK-GOULD, L. « Preservation of a Gilded Monumental Sculpture: Research and Treatment of Daniel Chester French's *Quadriga* », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 337–349.

MURAKAMI, R. « Archaeological Gilded Metals Excavated in Japan », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 157–168.

NORTHOVER, P. et K. ANHEUSER. « Gilding in Britain: Celtic, Roman and Saxon », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 109–121.

ODDY, A. « Gilding: An Outline of the Technological History of the Plating of Gold on to Silver or Copper in the Old World », *Endeavour*, n° 15 (1991), p. 29–33.

ODDY, A. « Gilding of Metals in the Old World », *Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 171–181.

ODDY, A. « A History of Gilding with Particular Reference to Statuary », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 1–19.

ODDY, A., M.R. COWELL, P.T. CRADDOCK et D.R. HOOK. « The Gilding of Bronze Sculpture in the Classical World », *Small Bronze Sculpture from the Ancient World*, Malibu, J. Paul Getty Museum, 1990, p. 103–124.

ODDY, A., S. LA NIECE, J.E. CURTIS et N.D. MEEKS. « Diffusion-bonding as a Method of Gilding in Antiquity », *MASCA Journal*, n° 1 (1981), p. 239–241.

ODDY, A., P. PEARCE et L. GREEN. « An Unusual Gilding Technique on some Egyptian Bronzes », *Conservation of Ancient Egyptian Materials* (sous la direction de S.C. Watkins et C.E. Brown), Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1988, p. 35–39.

RANDIN, J.P., P. RAMONI et J.P. RENAUD. « Tarnishing of AuAgCu Alloys — Effect of the Composition », *Werkstoffe und Korrosion*, n° 43 (1992), p. 48–55.

RAPSON, W.S. et T. GROENEWALD. *Gold Usage*, Londres, Academic Press, 1978.

SCOTT, D.A. « The Deterioration of Gold Alloys and Some Aspects of their Conservation », *Studies in Conservation*, n° 28 (1983), p. 194–203.

SCOTT, D.A. « A Review of Gilding Techniques in Ancient South America », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 203–222.

SELWYN, L. « Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 21–47.

SEMBRAT, J. « Reliable Methods for the Measurement and Inspection of Protective Barrier Coatings for Outdoor Monuments », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 286–290.

STRAHAN, D.K. et C.A. MAINES. « Lacquer as an Adhesive for Gilding on Copper Alloy Sculpture in Southeast Asia », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 185–201.

TEAR, P. « The Treatment of Gilt-bronze in the Wallace Collection: The Cleaning and Conservation of the F68 Balustrade », *Gilding: Approaches to Treatment*, Londres, James & James Science Publishers, 2001, p. 19–26.

THORNTON, J. « All that Glitters is not Gold: Other Surfaces that Appear to be Gilded », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 307–317.

VACCARO, A.M. « The Equestrian Statue of Marcus Aurelius », *The Art of the Conservator* (sous la direction de A. Oddy), Washington, Smithsonian Institution Press, 1992, p. 108–121.

VAN LANGH, R. « The Delamination of Mercury-gilded Silver », *Met Objectives*, n° 1 (2000), p. 6 et 9.

WISE, E.M. (directeur). *Gold: Recovery, Properties, and Applications*. Princeton, Van Nostrand, 1964.

CHAPITRE 8. LE FER

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, COMMITTEE 222. *Corrosion of Metals in Concrete*, Farmington Hills, American Concrete Institute, 1997.

ASHURST, J. et N. ASHURST. « The Repair and Maintenance of Cast Iron and Wrought Iron », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988, p. 13–41.

ASKEY, A., S.B. LYON, G.E. THOMPSON, J.B. JOHNSON, G.C. WOOD, M. COOKE et P. SAGE. « The Corrosion of Iron and Zinc by Atmospheric Hydrogen Chloride », *Corrosion Science*, n° 34 (1993), p. 233–247.

ASM INTERNATIONAL. « Classification and Designation of Carbon and Low-alloy Steels », *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Iron, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990a, p. 140–194.

ASM INTERNATIONAL. « High-strength Structural and High-strength Low-alloy Steels », *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Iron, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990b, p. 389–423.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

ASM INTERNATIONAL. « Phosphate Coatings », *ASM Handbook. Vol. 5. Surface Engineering*, Materials Park, ASM International, 1994, p. 379–404.

ASTM. « E527-83 (Reapproved 1997). Standard Practice for Numbering Metals and Alloys (UNS) », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 01.01. Steel — Piping, Tubing, Fittings*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001a, p. 764–768.

ASTM. « A242/A 242M. Standard Specification for High-strength Low-alloy Structural Steel », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 01.04. Steel — Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001b, p. 152–153.

ASTM. « A588/A 588M. Standard Specification for High-strength Low-alloy Structural Steel with 50 ksi [345MPa] Minimum Yield Point to 4 in. [100mm] Thick », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 01.04. Steel — Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001c, p. 292–293.

BABOIAN, R. « Galvanic Corrosion on the Statue of Liberty », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 93–99.

BARRACLOUGH, K.C. « The Chemistry of Metal Extraction », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991a, p. 307–311.

BARRACLOUGH, K.C. « Steel in The Industrial Revolution », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991b, p. 261–306.

BAYER, A.M. et L.R. WALTON. « Wrought Tool Steels », *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Iron, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990, p. 757–779.

BEVAN, A.W.R. « Meteorites », *The Care and Conservation of Geological Material: Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds* (sous la direction de F.M. Howie), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992, p. 85–101.

BINNIE, N.E., L.S. SELWYN, C. SCHLICHTING et D.A. RENNIE-BISAILLION. « Corrosion Protection of Outdoor Iron Artifacts using Commercial Rust Converters », *Journal de l'IIC-GC*, n° 20 (1995), p. 26–40.

BROOMFIELD, J.P. *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, Londres, E&FN SPON, 1997.

BROOMFIELD, J.P. « Corrosion of Steel in Concrete », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 581–600.

BUCHWALD, V.F. « The Mineralogy of Iron Meteorites », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, n° A286 (1977), p. 453–491.

BUCHWALD, V.F. et R.S. CLARKE. « Corrosion of Fe–Ni Alloys by Cl-containing Akaganéite (β-FeOOH): The Antarctic Meteorite Case », *American Mineralogist*, n° 74 (1989), p. 656–667.

BUDAVARI, S. (directeur). *The Merck Index*, 12e édition,Whitehouse Station, Merck & Co., 1996.

BUDKA, P.Z., J.R.M. VIERTL et S.V. THAMBOO. « Meteorites and the Iron–Nickel Phase Diagram », *Advanced Materials & Processes*, n° 7 (1996), p. 27–30.

BURGESS, H. « The Use of Chelating Agents in Conservation Treatments », *The Paper Conservator*, n° 15 (1991), p. 36–44.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

CORBEIL, M.-C. et E. MOFFATT. *Analysis of a Corrosion Sample*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3513, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1996.

CORFIELD, M. « Copper Plating on Iron », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 276–283.

CORNELL, R.M. et U. SCHWERTMANN. *The Iron Oxides*. Weinheim, VCH Publishers, 1996.

CRAIG, B. « Ferrous Alloys (Ferritic and Martensetic) », *Environmental Effects on Engineered Materials* (sous la direction de R.H. Jones), New York, Marcel Dekker, 2001, p. 1–30.

CSER, L., J. SIROIS, E. MOFFATT, K. HELWIG et S. STOCK. « The Examination and Analysis of the Interior and Exterior Decorative Elements of the Library of Parliament », *La conservation des intérieurs patrimoniaux*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2000, p. 17–24.

DAY, C. « A Technical Note on the Treatment of Tin Plate: The Five Percent Solution », *Journal de l'Association canadienne pour la conservation et la restauration des biens culturels*, n° 22 (1997), p. 77–80.

DULIEU, D. « A History of Alloy Steels 1900–1950 », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985), p. 104–115.

DUNCAN, S.J. et H. GANIARIS. « Some Sulphide Corrosion Products on Copper Alloys and Lead Alloys from London Waterfront Sites », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 109–118.

DUNLAP, R.F. « Browning, Blueing and Blacking of Metal », *Gunsmithing*, 2e éd. Harrisburg, Stackpole Books, 1963, p. 366–403.

EINBINDER, M. « Armature Replacement on the Statue », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 129–130.

FAVRE, M. et D. LANDOLT. « The Influence of Gallic Acid on the Reduction of Rust on Painted Steel Surfaces », *Corrosion Science*, n° 34 (1993), p. 1481–1494.

FAVRE, M., D. LANDOLT, K. HOFFMAN et M. STRATMANN. « Influence of Gallic Acid on the Phase Transformation in Iron Oxide Layers below Organic Coatings Studied with Moessbauer Spectroscopy », *Corrosion Science*, n° 40 (1998), p. 793–803.

FELL, V. et M. WARD. « Iron Sulphides: Corrosion Products on Artifacts from Waterlogged Deposits », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 111–115.

FELLOWES, D. et P. HAGAN. « Pyrite Oxidation: The Conservation of Historic Shipwrecks and Geological and Palaeontological Specimens », *Reviews in Conservation*, n° 4 (2003), p. 26–38.

FISHLOCK, D. *Metal Colouring*, Teddington, Robert Draper, 1962.

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*, 3e édition, New York, McGraw-Hill, 1986.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Iron and Iron Alloys », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 42–83.

GENT, M. et J. REES. « A Conservation Treatment to Remove Residual Iron from Platinum Prints », *The Paper Conservator*, n° 18 (1994), p. 90–95.

GOODWAY, M. « Materials Choices for the Statue of Liberty », *The Statue of Liberty Restoration* (sous la direction de R. Baboian, E.B. Cliver et E.L. Bellante), Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1990, p. 37–42.

GOODWAY, M. « The Patination of Iron by Bower-Barffing », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 155–160.

GORDON, J.E. « Iron and Steel », *The New Science of Strong Materials*, 2e éd., Londres, Penguin Books, 1976, p. 231–253.

GOTTLIEB, A. « Chemistry and Conservation of Platinum and Palladium Photographs », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 34 (1995), p. 11–31.

GRAEDEL, T.E. ET R.P. FRANKENTHAL. « Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 137 (1990), p. 2385–2394.

GRATTAN, D. *Stabilité des documents et des images photocopiés ou imprimés au moyen d'une imprimante laser : lignes directrices*, Bulletin technique de l'ICC n° 22, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2000.

HABASHI, F. « History of Alloys: Part I », *Bulletin ICM*, n° 92 (1999), p. 67–71.

HENDRIKS, K.B., B. THURGOOD, J. IRACI, B. LESSER et G. HILL. *Fundamentals of Photograph Conservation: A Study Guide*, Toronto, Lugus, 1991.

HAWLEY, J.K., E.A. KAWAI et C. SERGEANT. « The Removal of Rust Stains from Arctic Tin Can Labels Using Sodium Hydrosulfite », *Journal de l'IIC-GC*, n° 6 (1981), p. 17–24.

HELWIG, K. « A Note on Burnt Yellow Earth Pigments: Documentary Sources and Scientific Analysis », *Studies in Conservation*, n° 42 (1997), p. 181–188.

HELWIG, K. « Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 4 (sous la direction de B.H. Berrie), Washington, National Gallery of Art. À paraître.

HODGES, H. *Artifacts; An Introduction to Early Materials and Technology*, Londres, John Baker, 1964.

HOWIE, F.M. « Pyrite and Marcasite », *The Care and Conservation of Geological Material: Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds* (sous la direction de F.M. Howie), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992, p. 70–84.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Le traitement du fer à l'acide tannique*, Notes de l'ICC, n° 9/5, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

JESPERSEN, K. « Precipitation of Iron-corrosion Products on PEG-treated Wood », *Conservation of Wet Wood and Metal* (sous la direction de I.D. MacLeod), Perth, Western Australian Museum, 1989, p. 141–152.

JONES, R.H., S.M. BRUEMMER, M.J. DANIELSON et B. CRAIG. « Austenitic Stainless Steels », *Environmental Effects on Engineered Materials* (sous la direction de R.H. Jones), New York, Marcel Dekker, 2001, p. 31–53.

KEOWN, S. « Tool Steels and High Speed Steels 1900–1950 », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985a), p. 97–103.

KEOWN, S. « A History of Alloy Steels with Particular Reference to Sheffield Contributions », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985b), p. 126–133.

KNIGHT, B. « A Review of the Corrosion of Iron from Terrestrial Sites and the Problem of Post-excavation Corrosion », *The Conservator*, n° 14 (1990), p. 37–43.

LAMBERT, J.B. « Metals », *Traces of the Past; Unraveling the Secrets of Archaeology through Chemistry*, Reading, Perseus Books, 1997, p. 168–213.

LEE, L.R. et D. THICKETT. *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, British Museum Occasional Paper, n° 111, Londres, British Museum Publications Ltd., 1996.

LEPINSKI, J.A. et J.C. MYERS. « Iron », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 14, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 829–855.

LEWIS, L. « Properties and Applications of Electro-plated Coatings », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 39–40.

LOBNIG, R.E., R.P. FRANKENTHAL, D.J. SICONOLFI et J.D. SINCLAIR. « The Effect of Submicron Ammonium Sulfate Particles on the Corrosion of Copper », *Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices*, Pennington, The Electrochemical Society, 1993, p. 336–356.

LOWSON, R.T. « Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen », *Chemical Reviews*, n° 82 (1982), p. 461–497.

MACDONALD, D.D., B. ROBERTS et J.B. HYNE. « The Corrosion of Carbon Steel by Wet Elemental Sulphur », *Corrosion Science*, n° 18 (1978), p. 411–425.

MACLEOD, I.D. et C. KENNA. « Degradation of Archaeological Timbers by Pyrite: Oxidation of Iron and Sulphur Species », *Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials* (sous la direction de P. Hoffmann), Bremerhaven, Conseil international des musées, 1991, p. 133–142.

MADDIN, R., J.D. MUHLY et T.S. WHEELER. « How the Iron Age Began », *Scientific American*, n° 237 (1977), p. 122–131.

MATERO, F.G. « Conservation of Architectural Metalwork: Historical Approaches to the Surface Treatment of Iron », *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B.B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 197–228.

MATERO, F.G. et A.A. TAGLE. « Cleaning, Iron Stain Removal, and Surface Repair of Architectural Marble and Crystalline Limestone: The Metropolitan Club », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 34 (1995), p. 49–68.

MATTHIESEN, H., L.R. HILBERT et D.J. GREGORY. « Siderite as a Corrosion Product on Archaeological Iron from a Waterlogged Environment », *Studies in Conservation*, n° 48 (2003), p. 183–194.

MCNEIL, M.B. et B.J. LITTLE. « The Use of Mineralogical Data in Interpretation of Long-term Microbiological Corrosion Processes: Sulfiding Reactions », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 38 (1999), p. 186–199.

MCNEIL, M.B. et D.W. MOHR. « Formation of Copper–Iron Sulfide Minerals during Corrosion of Artifacts and Possible Implications for Pseudogilding », *Geoarchaeology*, n° 8 (1993), p. 23–33.

MCNEIL, M. et L.S. SELWYN. « Electrochemical Processes in Metallic Corrosion », *Handbook of Archaeological Sciences* (sous la direction de D.R. Brothwell et A.M. Pollard), Chichester, John Wiley & Sons, 2001, p. 605–614.

MISAWA, T. « The Thermodynamic Consideration for Fe–H_2O System at 25°C », *Corrosion Science*, n° 13 (1973), p. 659–676.

MURATA, T. « Weathering Steel », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 569–580.

NARAYANAN, T.S.N.S. « Phosphate Conversion Coatings — A Metal Pretreatment Process », *Corrosion Reviews*, n° 12 (1994), p. 201–238.

NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, New York, John Wiley & Sons, 1983.

PAXTON, H. « Steel », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 22, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 765–832.

POST, J.E. et V.F. BUCHWALD. « Crystal Structure Refinement of Akaganéite », *American Mineralogist*, n° 76 (1991), p. 272–277.

POST, J.E., P.J. HEANEY, R.B. VON DREELE et J.C. HANSON. « Neutron and Temperature-resolved Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study of Akaganéite », *American Mineralogist*, n° 88 (2003), p. 782–788.

POURBAIX, M, N. DE ZOUBOV et J. VAN MUYLDER. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1963.

PRYTULAK, G. « Rust and the Working Surfaces of Industrial Artefacts », *Industial Collections: Care and Conservation* (sous la direction de D. Dollery et J. Henderson), Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1999, p. 59–64.

RAYMOND, R. *Out of the Fiery Furnace; The Impact of Metals on the History of Mankind*, University Park, Pennsylvania State University Press, 1984.

REFAIT, P. et J.-M.R. GÉNIN. « The Oxidation of Ferrous Hydroxide in Chloride-containing Aqueous Media and Pourbaix Diagrams of Green Rust One », *Corrosion Science*, n° 34 (1993), p. 797–819.

REFAIT, P. et J.-M.R. GÉNIN. « The Mechanisms of Oxidation of Ferrous Hydroxychloride β- $Fe_2(OH)_3Cl$ in Aqueous Solution: The Formation of Akaganeite vs Goethite », *Corrosion Science*, n° 39 (1997), p. 539–553.

RUGGERI, R.T. et T.R. BECK. « An Analysis of Mass Transfer in Filiform Corrosion », *Corrosion*, n° 39 (1983), p. 452–465.

RYAN, M.P., D.E. WILLIAMS, R.J. CHATER, B.M. HUTTON et D.S. MCPHAIL. « Why Stainless Steel Corrodes », *Nature*, n° 415 (2002), p. 770–774.

SAMSON, R. *Les forges du Saint-Maurice : les débuts de l'industrie sidérurgique au Canada, 1730-1833*, Saint-Foy, Presses de l'Université Laval, 1998.

SANDSTRÖM, M., F. JALILEHVAND, I. PERSSON, U. GELIUS, P. FRANK et I. HALL-ROTH. « Deterioration of the Seventeenth-century Warship *Vasa* by Internal Formation of Sulphuric Acid », *Nature*, n° 415 (2002), p. 893–897.

SCHUBERT, H.R. « Extraction and Production of Metals: Iron and Steel », *A History of Technology. Vol. IV. The Industrial Revolution, c1750 to c1850* (sous la direction de C. Singer, E.J. Holmyard, A.R. Hall et T.I. Williams), Oxford, Clarendon Press, 1958, p. 99–117.

SCHWERTMANN, U. et R.M. CORNELL. *Iron Oxides in the Laboratory*. Weinheim, VCH Publishers, 1991.

SCORE, R. et I.J. COHEN. « Stainless Steel », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 64–71.

SCOTT, J. « Conservation of Weathering Steel Sculpture », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 307–322.

SCOTT, J.C. et C.L. SEARLS. « Weathering Steel », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 73–77.

SELWYN, L.S. « Corrosion of Archaeological Iron Before and After Excavation », *Corrosion and its Control in the New Millennium*, Houston, NACE International, 1999, p. 1–8.

SELWYN, L.S., P.J. SIROIS et V. ARGYROPOULOS. « The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite », *Studies in Conservation*, n° 44 (1999), p. 217–232.

SELWYN, L.S., W.R. MCKINNON et V. ARGYROPOULOS. « Models for Chloride Ion Diffusion in Archaeological Iron », *Studies in Conservation*, n° 46 (2001), p. 109–120.

SEVERSON, D.G. « Alfred Stieglitz's Palladium Photographs and their Treatment by Edward Steichen », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 34 (1995), p. 1–10.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) and AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Metals & Alloys in the Unified Numbering System*, 5e édition,Warrendale, Society of Automotive Engineers, 1989.

STÅHL, K., K. NIELSEN, J. JIANG, B. LEBECH, J.C. HANSON, P. NORBY et J. VAN LANSCHOT. « On the Akaganéite Crystal Structure, Phase Transformations and Possible Role in Post-excavational Corrosion of Iron Artifacts », *Corrosion Science*, n° 45 (2003), p. 2563–2575.

STEFANESCU, D.M. « Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron », *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990, p. 3–11.

STOLZENBERG, A.M. « Iron Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 14, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 873–902.

STRATMANN, M. « The Atmospheric Corrosion of Iron — A Discussion of the Physico-chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process; Invited Review », *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, no 94 (1990), p. 626–639.

STRATMANN, M. et J. MÜLLER. « The Mechanism of the Oxygen Reduction on Rust-covered Metal Substrates », *Corrosion Science*, no 36 (1994), p. 327–359.

STREET, A. et W. ALEXANDER. *Metals in the Service of Man*, 10e édition, Londres, Penguin Books, 1995.

TENNENT, N.H., B.G. COOKSEY, D. LITTLEJOHN, B.J, OTTAWAY, S.E. TARLING et M. VICKERS. « Unusual Corrosion and Efflorescence Products on Bronze and Iron Antiquities Stored in Wooden Cabinets », *Conservation Science in the U.K.* (sous la direction de N.H. Tennent), Londres, James & James Science Publishers, 1993, p. 60–66.

TULLMIN, M. et P.R. ROBERGE. « Atmospheric Corrosion », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 305–321.

TRUMAN, J. « The Initiation and Growth of High Alloy (Stainless) Steel Production », *Historical Metallurgy*, no 19 (1985), p. 116–125.

TURGOOSE, S. « Post-excavation Changes in Iron Antiquities », *Studies in Conservation*, no 27 (1982a), p. 97–101.

TURGOOSE, S. « The Nature of Surviving Iron Objects », *Conservation of Iron* (sous la direction de R.W. Clarke et S.M. Blackshaw), Maritime Monographs and Reports, no 53, Greenwich, National Maritime Museum, 1982b, p. 1–7.

TURGOOSE, S. « The Corrosion of Archaeological Iron during Burial and Treatment », *Studies in Conservation*, no 30 (1985), p. 13–18.

TURGOOSE, S. « Structure, Composition and Deterioration of Unearthed Iron Objects », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 35–52.

TYLECOTE, R.F. « Iron in The Industrial Revolution », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991, p. 200–260.

VANDER VOORT, G.F. « A Note on Metallographic Techniques for Iron Meteorites », *Materials Characterization*, no 29 (1992), p. 223–241.

VERHOEVEN, J.D. et A.H. PENDRAY. « Experiments to Reproduce the Pattern of Damascus Steel Blades », *Materials Characterization*, no 29 (1992), p. 195–212.

WAITE, J.G. « Iron and Iron Alloys; Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 130–148.

WALKER, R. « Instability of Iron Sulfides on Recently Excavated Artifacts », *Studies in Conservation*, no 46 (2001), p. 141–152.

WARE, M. *Cyanotype: The History, Science and Art of Photographic Printing in Prussian Blue*, Londres, Science Museum, 1998.

WASHKO, S.D. et G. AGGEN. « Wrought Stainless Steels », *ASM Handbook. Vol. 1. Properties and Selection: Iron, Steels, and High-performance Alloys*, Materials Park, ASM International, 1990, p. 841–907.

WAYMAN, M.L. « On the Early Use of Iron in the Arctic, Part I: Meteoritic Iron », *Bulletin ICM*, no 80 (1987a), p. 147–150.

WAYMAN, M.L. « On the Early Use of Iron in the Arctic, Part II: Telluric Iron », *Bulletin ICM*, no 80 (1987b), p. 64–66.

WEAVER, M.E. « Architectural Metalwork », *Conserving Buildings; Guide to Techniques and Materials*, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 175–215.

WERNICK, J. « Magnetic Materials: Thin Films and Particles », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 15, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 769–788.

WILLIAMS, R.S. *Exposition et mise en réserve des objets de musée contenant du nitrate de cellulose*, Notes de l'ICC, no 15/3, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1994.

YOUNG, R.D. et R.A. FENNELL. *Methods for Modern Sculptors*, Escondido, Sculpt Nouveau, 1980.

ZAHNER, L.W. « Iron, Steel, and the Stainless Steels », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995a, p. 183–261.

ZAHNER, L.W. « Metallic Coatings on Metals », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995b, p. 299–334.

CHAPITRE 9. LE PLOMB

ABEL, E.W. « Lead », *The Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Oxford, Pergamon Press, 1973, p. 105–146.

ALLEN, G.C., L. BLACK, P.D. FORSHAW et N.J. SEELEY. « Raindrops Keep Falling on My Lead », *Journal of Architectural Conservation*, n° 9 (2003), p. 23–44.

ASHURST, J. et N. ASHURST. « The Repair and Maintenance of Lead Sheet Roofing », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988a, p. 93–110.

ASHURST, J. et N. ASHURST. « Lead Sculpture and its Conservation », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988b, p. 111–118.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

ASTM. « B744-00. Standard Specification for Low Melting Point Alloys », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 02.04. Nonferrous Metals*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001, p. 857–860.

AVERY, R. « Techniques used in the Fabrication and Joining of Metals », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 23–26.

BLACK, L. et G.C. ALLEN. « Nature of Lead Patination », *British Corrosion Journal*, n° 34 (1999), p. 192–197.

BOON, J.J., J. VAN DER WEERD, K. KEUNE, P. NOBLE et J. WADUM. « Mechanical and Chemical Changes in Old Master Paintings: Dissolution, Metal Soap Formation and Remineralization Processes in Lead Pigmented Ground/Intermediate Paint Layers of 17th Century Paintings », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 13e réunion triennale, Rio de Janeiro, Brésil* (sous la direction de R. Vontobel), Londres, James & James Science Publishers, 2002, p. 401–406.

BRADLEY, S. et D. THICKETT. « The Pollution Problem in Perspective », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 12e réunion triennale, Lyon, France* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1999, p. 8–13.

CARR, D.S., W.C. SPANGENBERG et K. CHRONLEY. « Lead Compounds (Salts) », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 15, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 132–152.

CSER, L., J. SIROIS, E. MOFFATT, K. HELWIG et S. STOCK. « The Examination and Analysis of the Interior and Exterior Decorative Elements of the Library of Parliament », *La conservation des intérieurs patrimoniaux*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2000, p. 17–24.

DAVIS, M., F. HUNTER et A. LIVINGSTONE. « The Corrosion, Conservation and Analysis of a Lead and Cannel Coal Necklace from the Early Bronze Age », *Studies in Conservation*, n° 40 (1995), p. 257–264.

DUNN, E.J. « Lead Pigments », *Treatise On Coatings. Vol. 3. Pigments. Part 1* (sous la direction de R.R. Myers et J.S. Long), New York, Marcel Dekker, 1975, p. 333–427.

FISCHBEIN, A., K.E. ANDERSON, S. SASSA, R. LILIS, S. KON, L. SARKOZI et A. KAPPAS. « Lead Poisoning from "Do-it-yourself" Heat Guns for Removing Lead-based Paint: Report of Two Cases », *Environmental Research*, n° 24 (1981), p. 425–431.

FISCHBEIN, A., J. WALLACE, S. SASSA, A. KAPPAS, G. BUTTS, A. ROHL et B. KAUL. « Lead Poisoning from Art Restoration and Pottery Work: Unusual Exposure Source and Household Risk », *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, n° 11 (1992), p. 7–11.

FITZHUGH, E.W. « Red Lead and Minium », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics. Vol. 1* (sous la direction de R.L. Feller), Washington, National Gallery of Art, 1986, p. 109–139.

GAVER, C.C. « Tin and Tin Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 24, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 105–122.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Lead », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 8–11.

GETTENS, R.J., H. KÜHN et W.T. CHASE. « Lead White », *Studies in Conservation*, n° 12 (1967), p. 125–139.

GETTENS, R.J. et G.L. STOUT. *Painting Materials: A Short Encyclopedia*, New York, Dover Publications, 1966.

GLASS, A. « The Albert Memorial: Saved but Not Restored », *Monuments and the Millennium* (sous la direction de J.-M. Teutonico et J. Fidler), Londres, James & James Science Publishers, 2001, p. 197–203.

GOODWIN, F.E. « Lead and Lead Alloys », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 767–792.

GOTTLIEB, B., C. GOTTLIEB, A. SJÖGREN et T. JAKOBSEN. « A New Method for Cleaning and Conservation of Lead Objects using Hydrogen and Oxygen Plasma », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 10e réunion triennale, Washington* (sous la direction de J. Bridgland), Paris, Comité pour la conservation du Conseil international des musées, 1993, p. 767–771.

GRAEDEL, T.E. « Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead », *Journal of the Electrochemical Society*, nº 141 (1994), p. 922–927.

GRAHAM, J.A.G., D.G. MAXTON et C.H.C. TWORT. « Painter's Palsy: A Difficult Case of Lead Poisoning », *The Lancet*, nº 8256 (1981), p. 1159–1160.

GREEN, L. « A Re-evaluation of Lead Conservation Techniques at the British Museum », *Conservation of Metals: Problems in the Treatment of Metal-organic and Metal-inorganic Composite Objects* (sous la direction de M. Járó), Budapest, Központi Muzemi Igazgatóság, 1989, p. 121–130.

GRENINGER, D., V. KOLLONITSCH et C.H. KLINE. *Lead Chemicals*, New York, International Lead Zinc Research Organization, 197-.

GRZYWACZ, C.M. et N.H. TENNENT. « Pollution Monitoring in Storage and Display Cabinets: Carbonyl Pollutant Levels in Relation to Artifact Deterioration », *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research* (sous la direction de A. Roy et P. Smith), Londres, Institut international pour la conservation des objets d'art et d'histoire, 1994, p. 164–170.

HEATH, D. et G. MARTIN. « The Corrosion of Lead and Lead/Tin Alloys occurring on Japanese Lacquer Objects », *The Conservation of Far Eastern Arts* (sous la direction de J.S. Mills, P. Smith et K. Yamasaki), Londres, Institut international pour la conservation des objets d'art et d'histoire, 1988, p. 137–141.

HOFMANN, W. et J. MAATSCH. « Lead as a Corrosion-resistant Material », *Lead and Lead Alloys*. Berlin, Springer-Verlag, 1970, p. 268–320.

KEISCH, B. « X-ray Diffraction and the Composition of Lead White », *Studies in the History of Art*, Washington, National Gallery of Art, 1971, p. 121–133.

KÜHN, H. « Lead–Tin Yellow », *Studies in Conservation*, nº 13 (1968), p. 7–33.

LAMBERT, J.B. « Metals », *Traces of the Past; Unraveling the Secrets of Archaeology through Chemistry*, Reading, Perseus Books, 1997, p. 168–213.

LANDAU, M. « Driers and Metallic Soaps », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 8, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 432–445.

LEVEQUE, M.A. « The Problem of Formaldehyde — A Case Study », *Preprints to the 14th Annual Meeting of the AIC*, Washington, American Institute for Conservation, 1986, p. 56–65.

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, nº 36 (1991), p. 222–234.

MACLEOD, I.D. et R. WOZNIAK. « Corrosion and Conservation of Lead in Sea Water », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 11e réunion triennale, Édimbourg, Écosse* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1996, p. 884–890.

MARYON, H. *Metalwork & Enamelling*, 5e édition révisée, New York, Dover Publications, 1971.

NAYLOR, J. « The Conservation and Restoration of Lead Based Statuary », *SSCR Bulletin*, nº 1 (1983), p. 9–11.

NORTH, N.A. « Conservation of Metals », *Conservation of Marine Archaeological Objects* (sous la direction de C. Pearson), Londres, Butterworths, 1987, p. 207–252.

NRIAGU, J.O. *Lead and Lead Poisoning in Antiquity*, New York, John Wiley & Sons, 1983.

ODDY, A. et S.M. BRADLEY. « The Corrosion of Metal Objects in Storage and on Display », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 225–243.

OLBY, J.K. « The Basic Lead Carbonates », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, nº 28 (1966), p. 2507–2512.

PANT, B.C., J.R. HARRISON, G.W. LONG et S. GUPTA. « Exposure to Lead in Stained Glass Work. An Environmental Evaluation », *The Science of the Total Environment*, nº 141 (1994), p. 11–15.

PARK, S.C. et D.C. HICKS. *Appropriate Methods for Reducing Lead-paint Hazards in Historic Housing*. Preservation Briefs, n° 37, Washington, National Park Service, 1995. [Voir aussi le site Web du National Park Service (www2.cr.nps.gov/tps/briefs/brief37.htm).]

PRENGAMAN, R.D. « Lead Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 15, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 113–132.

RABINKIN, A. « Solders and Brazing Filler Metals », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 22, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 482–497.

ROBINET, L. et M.-C. CORBEIL. « The Characterization of Metal Soaps », *Studies in Conservation*, n° 48 (2003), p. 23–40.

ROSSOL, M. *The Artist's Complete Health and Safety Guide*, 3e édition, New York, Allworth Press, 2002.

RUTH, J.H. « Odor Thresholds and Irritation Levels of Several Chemical Substances: A Review », *American Industrial Hygiene Association Journal*, n° 47 (1986), p. A-142 – A-151.

SHOESMITH, D.W., M.G. BAILEY et P. TAYLOR. « Anodic Oxidation of Lead in Aqueous Carbonate Solutions. II. Film Formation and Dissolution in the pH range 9 to 14 », *Canadian Journal of Chemistry*, n° 66 (1988), p. 2941–2946.

SMITH, J.F. « Lead », *Metals Handbook*, 9e éd., vol. 13, *Corrosion* (sous la direction de J.R. Davis), Materials Park, ASM International, 1987, p. 784–792.

STREET, A. et W. ALEXANDER. *Metals in the Service of Man*, 10e édition, Londres, Penguin Books, 1995.

TENNENT, N., J. TATE et L. CANNON. « The Corrosion of Lead Artifacts in Wooden Storage Cabinets », *SSCR Journal*, n° 4 (1993), p. 8–11.

TÉTREAULT, J. *Revêtements pour l'exposition et la mise en réserve dans les musées*, Bulletin technique n° 21, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1999.

TÉTREAULT, J. *Polluants dans les musées et les archives : évaluation des risques, stratégies de contrôle et gestion de la préservation*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2003.

TÉTREAULT, J., J. SIROIS et E. STAMATOPOULOU. « Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments », *Studies in Conservation*, n° 43 (1998), p. 17–32.

THICKETT, D., S. BRADLEY et L. LEE. « Assessment of the Risks to Metal Artifacts posed by Volatile Carbonyl Pollutants », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 260–264.

TRANTER, G.C. « Patination of Lead: An Infra-red Spectroscopic Study », *British Corrosion Journal*, n° 11 (1976), p. 222–224.

TURGOOSE, S. « The Corrosion of Lead and Tin: Before and After Excavation », *Lead and Tin: Studies in Conservation and Technology*. Occasional Papers, n° 3, Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1985, p. 15–26.

TYLECOTE, R.F. « The Behaviour of Lead as a Corrosion Resistant Medium Undersea and in Soils », *Journal of Archaeological Science*, n° 10 (1983), p. 397–409.

VOGEL, N.A. et R. ACHILLES. *The Preservation and Repair of Historic Stained and Leaded Glass*. Preservation Briefs, n° 33, Washington, National Park Service, 1993. [Voir aussi le site Web du National Park Service (www2.cr.nps.gov/tps/briefs/brief33.htm).]

WAINWRIGHT, I.N.M., J.M. TAYLOR et R.D. HARLEY. « Lead Antimonate Yellow », *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 1 (sous la direction de R.L. Feller), Washington, National Gallery of Art, 1986, p. 219–254.

WAITE, J.G. « Lead Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 101–103.

WESSON, H.C. et E. LITTAUER. « Lead and Lead Alloys », *Corrosion*, vol. 1, 2e éd. (sous la direction de L.L. Shreir), Boston, Newnes-Butterworths, 1976, p. 4:68–4:85.

WICKS, Z.W. « Drying Oils », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 8, New York, John Wiley & Sons, 1993, p. 519–532.

WILLIES, L. « Lead: Ore Preparation and Smelting », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991, p. 84–130.

WILSON, D. « Gilding Conservation in an Architectural Context », *Gilding: Approaches to Treatment*, Londres, James & James Science Publishers, 2001, p. 27–32.

ZAHNER, L.W. « Lead and Zinc », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995a, p. 262–284.

ZAHNER, L.W. « Metallic Coatings on Metals », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995b, p. 299–334.

ZHANG, X. « An Unusual Corrosion Product, Pyromorphite, from a Bronze *AN*: A Technical Note », *Studies in Conservation*, n° 47 (2002), p. 76–79.

CHAPITRE 10. LE NICKEL

AGARWAL, D.C. « Nickel and Nickel Alloys », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 831–851.

ANTONSEN, D.H. « Nickel Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 17, New York, John Wiley & Sons, 1996, p. 18–42.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BRADBURY, J. « Nickel 1900–1950 », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985), p. 65–71.

CHILD, R. « The Identification of Post-Industrial Revolution Metals », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 7–14.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

EVANS, T.E. « Nickel and Nickel Alloys », *Corrosion. Vol. 1. Metal/Environment Reactions*, 3e édition (sous la direction de L.L. Shreir, R.A. Jarman et G.T. Burstein), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994, p. 4:116–4:156.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Nickel and Nickel Alloys », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 35–41.

GRAEDEL, T.E. et C. LEYGRAF. « Corrosion Mechanisms for Nickel Exposed to the Atmosphere », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 147 (2000), p. 1010–1014.

KRULIK, G.A. « Electroless Plating », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 9, New York, John Wiley & Sons, 1994, p. 198–218.

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, n° 36 (1991), p. 222–234.

PERSSON, D. et C. LEYGRAF. « Analysis of Atmospheric Corrosion Products of Field Exposed Nickel », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 139 (1992), p. 2243–2249.

PERSSON, D. et C. LEYGRAF. « Metal Carboxylate Formation during Indoor Atmospheric Corrosion of Cu, Zn, and Ni », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 142 (1995), p. 1468–1477.

ROSSOL, M. *The Artist's Complete Health and Safety Guide*, 3e édition, New York, Allworth Press, 2001.

TRELSTAD, D.H. « Monel », *Twentieth-century Building Materials* (sous la direction de T.C. Jester), Toronto, McGraw-Hill, 1995, p. 52–57.

TUNDERMANN, J.H., J.K. TIEN et T.E. HOWSON. « Nickel and Nickel Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 17, New York, John Wiley & Sons, 1996, p. 1–17.

WAITE, J.G. « Nickel and Nickel Alloys; Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 128–129.

ZAHNER, L.W. « Monel and Titanium », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 285–298.

CHAPITRE 11. L'ARGENT

ANKERSMIT, H.A. (scientifique en conservation, Institut du patrimoine culturel des Pays-Bas, Amsterdam), communication personnelle, mars 2002.

ANKERSMIT, H.A., G. NOBLE, L. RIDGE, D. STIRLING, N.H. TENNENT et S. WATTS. « The Protection of Silver Collections from Tarnishing », *Tradition and Innovation: Advances in Conservation* (sous la direction de A. Roy and P. Smith), Londres, Institut international pour la conservation, 2000, p. 7–13.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BAILEY, R.A. et J.A. ZACCARDI. « Corrosion of Copper and Other Metals by Perspiration », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 144 (1983), p. 443–448.

BARGER, M.S., A.P. GIRI, W.B. WHITE et T.M. EDMONDSON. « Cleaning Daguerreotypes », *Studies in Conservation*, n° 31 (1986), p. 15–28.

BARGER, M.S. et W.B. WHITE. *The Daguerreotype: Nineteenth-century Technology and Modern Science*, Washington, Smithsonian Institution Press, 1991.

BIRNIE, L. « Special Finishes on Non-ferrous Metals at the National Maritime Museum », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 148–154.

BLAIR, C. (directeur). *The History of Silver*, Londres, Little, Brown and Company, 2000.

BLY, J. *Discovering Hallmarks on English Silver*, Buckinghamshire, Shire Publications, 2000.

BRIMBLECOMBE, P., D. SHOOTER et A. KAUR. « Wool and Reduced Sulphur Gases in Museum Air », *Studies in Conservation*, n° 37 (1992), p. 53–60.

BUTTS, A. et C.D. COXE (directeurs). *Silver: Economics, Metallurgy, and Use*, New York, Robert E. Krieger Publishing, 1975.

CAPPEL, C.R. « Silver Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 22, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 179–195.

CHILD, R. « Modern Electroplating and Electrofinishing Techniques », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 291–300.

COPE, L.H. « Surface-silvered Ancient Coins », *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage* (sous la direction de E.T. Hall et D.M. Metcalf), Londres, Royal Numismatic Society, 1972, p. 261–278.

COSTA, V. « The Deterioration of Silver Alloys and Some Aspects of their Conservation », *Reviews in Conservation* 2 (2001), p. 18–34.

CRONYN, J.M. et W.S. ROBINSON. *The Elements of Archaeological Conservation*, Londres, Routledge, 1990.

DE WITTE, E. « The Protection of Silverware with Varnishes », *Bulletin de l'Institut royal du patrimoine artistique*, n° 14 (1973/74), p. 140–151.

DROTT, J. « Growth of Silver Sulphide Whiskers », *Acta Metallurgica*, n° 8 (1960), p. 19–22.

EGGERT, G. et U. SOBOTTKA-BRAUN. « Black Spots on Bronzes and Elemental Sulphur », *Comité de l'ICOM pour la conservation, 12e réunion triennale, Lyon, France* (sous la direction de J. Bridgland), Londres, James & James Science Publishers, 1999, p. 823–827.

ETRIS, S.F. « Silver and Silver Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 22, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 163–179.

EVANS, U.R. « Film Growth », *An Introduction to Metallic Corrosion*, 3e édition, Londres, Edward Arnold Publishers, 1981, p. 1–12.

FORBES, J.S. *Hallmark: A History of the London Assay Office*, Londres, Unicorn Press, 1998.

FOX, R. *Pièces honorifiques de la collection Henry Birks d'orfèvrerie canadienne*, Ottawa, Musée des beaux-arts du Canada, 1985.

FREDRICKSON, N.J. et S. GIBB. *The Covenant Chain: Indian Ceremonial and Trade Silver*, Ottawa, Musées nationaux du Canada, 1980.

GLANVILLE, P. et J.F. GOLDSBOROUGH. *Women Silversmiths 1685–1845: Works from the Collection of the National Museum of Women in the Arts, Washington, DC*, Washington, National Museum of Women in the Arts, 1990.

GRAEDEL, T.E. « Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 139 (1992), p. 1963–1970.

HAMILTON, M.W. *Silver in the Fur Trade: 1680–1820* (sous la direction de J.D. Hamilton et R.P. Lydick), Chelmsford, Martha Hamilton Publishing, 1995.

HATCHETT, D.W. et H.S. WHITE. « Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-index Faces of Silver », *Journal of Physical Chemistry*, n° 100 (1996), p. 9854–9859.

HELLER, D.B. « The Coating of Metal Objects at Winterthur », *Preprints of Papers presented at the 11th Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Baltimore, Maryland, 25–29 May 1983*, Washington, American Institute for Conservation, 1983, p. 57–64.

HENDRIKS, K.B., B. THURGOOD, J. IRACI, B. LESSER et G. HILL. *Fundamentals of Photograph Conservation: A Study Guide*, Toronto, Lugus, 1991.

HUGHES, R. et M. ROWE. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Londres, Crafts Council, 1982.

INSTITUT CANADIEN DE CONSERVATION. *Le soin des pièces de monnaie et des médailles*, Notes de l'ICC, n° 9/4, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

JACOBSON, L. et W.E. LEYSHON. « The Daguerrian Measles Mystery », *Graphic Antiquarian*, (juillet 1972), p. 14–15.

JOHNS, P. « Firestain Resistant Silver Alloys », *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1997* (sous la direction de D. Schneller), Boulder, Met-Chem Research, 1997, p. 33–67.

KAELLGREN, P. « A Guide to Researching Silver Hallmarks », *Rotunda*, n° 32 (2000), p. 46.

KRULIK, G.A. « Electroless Plating », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 9, New York, John Wiley & Sons, 1994, p. 198–218.

LA NIECE, S. « Niello: An Historical and Technical Survey », *The Antiquaries Journal*, n° 63 (1983), p. 279–297.

LA NIECE, S. « Silver Plating on Copper, Bronze and Brass », *The Antiquaries Journal*, n° 70 (1990), p. 102–114.

LA NIECE, S. « Silvering », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 201–210.

LEWIS, L. « Properties and Applications of Electro-plated Coatings », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 39–40.

LINS, A. et S. MALENKA. « The Use of Mercury Salts in Gold Electroplating », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 267–282.

LINS, A. et N. MCMAHON. « The Inhibition of Silver Tarnishing », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 135–162.

LONG, D. « Caring for Silver and Copper Alloy Objects », *Conserve O Gram*, n° 10/2 (1999), p. 1–4. [Accessible au site Web du National Park Service (www.cr.nps.gov/museum/publications/conserveogram/10-02.pdf).]

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, n° 36 (1991), p. 222–234.

MCNEIL, M.B. et B.J. LITTLE. « The Use of Mineralogical Data in Interpretation of Long-term Microbiological Corrosion Processes: Sulfiding Reactions », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 38 (1999), p. 186–199.

MOSS, A.A. « Niello », *Studies in Conservation*, n° 1 (1953), p. 49–62.

NEWMAN, R., J.R. DENNIS et E. FARRELL. « A Technical Note on Niello », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 21 (1982), p. 80–85.

ODDY, A., M. BIMSON et S. LA NIECE. « The Composition of Niello Decoration on Gold, Silver and Bronze in the Antique and Mediaeval Periods », *Studies in Conservation*, n° 28 (1983), p. 29–35.

ODDY, A. et S.M. BRADLEY. « The Corrosion of Metal Objects in Storage and on Display », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 225–243.

POBBORAVSKY, I. « Daguerreotype Preservation: The Problems of Tarnish Removal », *Technology and Conservation*, n° 3 (1978), p. 40–45.

REEDY, C.L., R.A. CORBETT, D.L. LONG, R.E. TATNALL et B.K. KRANTZ. « Evaluation of Three Protective Coatings for Indoor Silver Artifacts », *AIC Objects Specialty Group Postprints*, n° 6 (1999), p. 41–69.

RUDOE, J. « Oxidized Silver in the 19th Century: Its Documentary Evidence », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 161–170.

SEASE, C., L.S. SELWYN, S. ZUBIATE, D.F. BOWERS et D.R. ATKINS. « Problems with Coated Silver: Whisker Formation and Possible Filiform Corrosion », *Studies in Conservation*, n° 42 (1997), p. 1–10.

SELWYN, L. « Historical Silver: Storage, Display et Tarnish Removal », *Journal de l'IIC-GC*, n° 15 (1990), p. 12–22.

SELWYN, L. *Le soin de l'argent*, Notes de l'ICC, n° 9/7, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997.

SELWYN, L. « Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 21–47.

SELWYN, L.S. et C.G. COSTAIN. « Evaluation of Silver-cleaning Products », *Journal de l'IIC-GC*, n° 16 (1991), p. 3–16.

SHEARMAN, W.M. *Metal Alloys and Patinas for Castings*, Ashland, Kent State University Press, 1976.

ŠRÁMEK, J., T.B. JAKOBSEN et J.B. PELIKÁN. « Corrosion and Conservation of a Silver Visceral Vessel from the Beginning of the Seventeenth Century », *Studies in Conservation*, n° 23 (1978), p. 114–117.

STIRLING, D., G. NOBLE, N. TENNENT et R. KENNEDY. « Sulfur: From Industry to Museum », *SSCR Journal*, n° 11 (2000), p. 12–13.

STRAHAN, D.K. « Treatment of a Silver Dragon for the Removal of Silver Cyanide and Chalconatronite », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 25 (1986), p. 73–81.

THOMPSON, N.R. « Silver », *The Chemistry of Copper, Silver, and Gold*, New York, Pergamon Press, 1973, p. 79–128.

TURNER, E. « Silver Plating in the 18th Century », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 211–222.

VAN LANGH, R. « The Delamination of Mercury-gilded Silver », *Met Objectives*, n° 1 (2000), p. 6 et 9.

WANHILL, R.J.H. *Microstructurally-induced Embrittlement of Archaeological Silver*, rapport NLR-TP-2001-032, Amsterdam, Agence spatiale néerlandaise, 2001.

WEISSER, T.D. « Some Practical Considerations and Solutions for Preservation in the Museum Environment », *Cultural Property and its Environment*, Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1990, p. 81–95.

WHARTON, G. « The Cleaning and Lacquering of Museum Silver », *WAAC Newsletter*, n° 11 (1989), p. 4–5.

WHARTON, G., S.L. MAISH et W.S. GINELL. « A Comparative Study of Silver Cleaning Abrasives », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 29 (1990), p. 13–31.

WHITE, W.W. « Silver Coinage and the Toning Process », *The Numismatist* (juin 1993), p. 792–795, 856.

WYLER, S.B. *The Book of Old Silver: English, American, Foreign*, New York, Crown Publishers, 1937.

YOUNG, R.D. et R.A. FENNELL. *Methods for Modern Sculptors*, Escondido, Sculpt Nouveau, 1980.

CHAPITRE 12. L'ÉTAIN

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BOOSER, E.R. « Bearing Materials », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 4, New York, John Wiley & Sons, 1992, p. 1–21.

CHILD, R. « The Identification of Post-Industrial Revolution Metals », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 7–14.

CORBEIL, M.-C. « A Note on the Use of Tin Amalgams in Marquetry », *Studies in Conservation*, n° 43 (1998), p. 265–269.

CORFIELD, M. « Tinning of Iron », *Lead and Tin: Studies in Conservation and Technology*. Occasional Papers, n° 3, Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1985, p. 40–43.

CORFIELD, M. « Tin and Tinplate, Technology and Conservation », *Modern Metals in Museums* (sous la direction de R.E. Child et J.M. Townsend), Londres, Institute of Archaeology, 1988, p. 33–36.

COTTERELL, H.H. *Old Pewter, its Makers and Marks in England, Scotland, and Ireland*, Rutland, C.E. Tuttle Co., 1963.

EARL, B. « Tin Preparation and Smelting », *The Industrial Revolution in Metals* (sous la direction de J. Day et R.F. Tylecote), Londres, The Institute of Metals, 1991, p. 37–83.

FRIESEL, M. et B. KARLSSON. « Material Research on Lead–Tin Alloys used for Organ Pipes », *GOArt Research Reports*, n° 1 (1999), p. 51–67.

GAVER, C.C. « Tin and Tin Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 24, New York, John Wiley & Sons, 1997, p. 105–122.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Tin », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite),Washington, National Park Service, 1992, p. 12–14.

GILBERG, M. « History of Tin Pest: The Museum Disease », *ICCM Bulletin*, n° 17 (1991), p. 3–20.

HADSUND, P. « The Tin–Mercury Mirror: Its Manufacturing Technique and Deterioration Processes », *Studies in Conservation*, n° 38 (1993), p. 3–16.

HULL, C. *Pewter*, Aylesbury, Shire Publications, 1992.

KINSELA, D. « A Guide to the Conservation and Maintenance of Pipe Organs », *Heritage Bulletin*, n° 1 (1983), p. 1–20.

KOSSOLAPOV, A. et J. TWILLEY. « A Decorated Chinese Dagger: Evidence for Ancient Amalgam Tinning », *Studies in Conservation*, n° 39 (1994), p. 257–264.

LAUGHLIN, L.I. *Pewter in America: Its Makers and their Marks* (3 volumes), Barre, Barre Publishers, 1969–1971.

LEIDHEISER, H. *The Corrosion of Copper, Tin, and their Alloys*, New York, John Wiley & Sons, 1971.

LIHL, F. « On the Cause of Tin Decay in the Sarcophagi of the "Kapuzinergruft" », *Studies in Conservation*, n° 7 (1962), p. 89–105.

LIPCSEI, L., A. MURRAY, R. SMITH et M. SAVAS. « An Examination of Deterioration Products Found on Tin Ingots Excavated from the 14th Century B.C., Late Bronze Age Shipwreck, the *Ulu Burun*, near Kas, Turkey », *Materials Issues in Art and Archaeology. VI* (sous la direction de P. B. Vandiver, M. Goodway et J.L. Mass), Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 712, Warrendale, Materials Research Society, 2002, p. 451–459.

MACLEOD, I.D. « Conservation, Applied Science and Why Treatments must be Monitored », *ICCM Bulletin*, n° 10 (1984), p. 19–41.

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, n° 36 (1991), p. 222–234.

MACLEOD, I.D. et R. WOZNIAK. « Corrosion and Conservation of Tin and Pewter from Sea Water », *Metal 95* (sous la direction de I.D. MacLeod, S.L. Pennec et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1997, p. 118–123.

MEEKS, N.D. « Tin-rich Surfaces on Bronze — Some Experimental and Archaeological Considerations », *Archaeometry*, n° 28 (1986), p. 133–162.

MEEKS, N. « Patination Phenomena on Roman and Chinese High Tin Bronze Mirrors and other Artefacts », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993a, p. 63–84.

MEEKS, N. « Surface Characterization of Tinned Bronze, High Tin Bronze, Tinned Iron and Arsenical Bronze », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993b, p. 247–275.

MURPHY, T.P. « Tin and Tinplate », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), Toronto, John Wiley & Sons Canada, 2000, p. 853–862.

NADOLSKI, D., U. PIEKARA et K.-H. BARNEKOW. *Old Household Pewterware: Its Appearance and Function in the Course of 6 Centuries*, New York, Holmes & Meier, 1987.

NORTH, N.A. « Conservation of Metals », *Conservation of Marine Archaeological Objects* (sous la direction de C. Pearson), Londres, Butterworths, 1987, p. 207–252.

NORTH, N.A. et I.D. MACLEOD. « Corrosion of Metals », *Conservation of Marine Archaeological Objects* (sous la direction de C. Pearson), Londres, Butterworths, 1987, p. 68–98.

ODDY, A. et M. BIMSON. « Tinned Bronze in Antiquity », *Lead and Tin: Studies in Conservation and Technology*, Occasional Papers, n° 3, Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1985, p. 33–39.

ORGAN, R.M. et J.A. MANDARINO. « Romarchite and Hydroromarchite. Two New Stannous Minerals », *Canadian Mineralogist*, n° 10 (1971), p. 916.

PAYTON, R. « The Conservation of Artefacts from One of the World's Oldest Shipwrecks, the *Ulu Burun*, Kas Shipwreck, Turkey », *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Londres, Summer Schools Press, 1987, p. 41–50.

PENHALLURICK, R.D. *Tin in Antiquity*, Londres, The Institute of Metals, 1986.

PLENDERLEITH, H.J. et R.M. ORGAN. « The Decay and Conservation of Museum Objects of Tin », *Studies in Conservation*, n° 1 (1953), p. 63–72.

SMITH, R.W. « The α (Semiconductor) $\rightleftharpoons \beta$ (Metal) Transition in Tin », *Journal of the Less-Common Metals*, n° 114 (1986), p. 69–80.

THORNTON, J. « All that Glitters is not Gold: Other Surfaces that Appear to be Gilded », *Gilded Metals: History, Technology and Conservation* (sous la direction de T. Drayman-Weisser), Londres, Archetype Publications, 2000, p. 307–317.

TU, K.N. et K. ZENG. « Tin–lead (SnPb) Solder Reaction in Flip Chip Technology », *Materials Science and Engineering* R34 (2001), p. 1–58.

TURGOOSE, S. « The Corrosion of Lead and Tin: Before and After Excavation », *Lead and Tin: Studies in Conservation and Technology*, Occasional Papers, n° 3, Londres, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1985, p. 15–26.

WAITE, J.G. « Tin; Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 104–110.

WARWICK, M.E. *Atmospheric Corrosion of Tin and Tin Alloys*. Greenford, International Tin Research Institute, 1982.

CHAPITRE 13. LE ZINC

ASHURST, J. et N. ASHURST. « The Repair and Maintenance of Traditional Zinc Roofing », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988a, p. 119–125.

ASHURST, J. et N. ASHURST. « Zinc Sculpture and its Conservation », *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook. Vol. 4. Metals*, Aldershot, Gower Technical Press, 1988b, p. 126–129.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, ASM International, 1992.

BARNHURST, R.J. « Zinc and Zinc Alloys », *ASM Handbook. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-purpose Materials*, Materials Park, ASM International, 1990, p. 527–542.

BROWN, H.E. *Zinc Oxide: Properties and Applications*, New York, International Lead Zinc Research Organization, 1976.

CRADDOCK, P.T. (directeur). *2000 Years of Zinc and Brass*, British Museum Occasional Paper, n° 50, Londres, British Museum Publications Ltd., 1998.

CRADDOCK, P.T., I.C. FREESTONE, L.K. GURJAR, A.P. MIDDLETON et L. WILKES. « Zinc in India », *2000 Years of Zinc and Brass* (sous la direction de P.T. Craddock), British Museum Occasional Paper, n° 50, Londres, British Museum Publications Ltd., 1998, p. 27–72.

DAWKINS, J.M. *Zinc and Spelter*, Oxford, Zinc Development Association, 1950.

DUTRIZAC, J.E. et J.B. O'REILLY. « The Origins of Zinc and Brass », *Bulletin ICM*, n° 77 (1984), p. 69–73.

FALK, T., J.-E. SVENSSON et L.-G. JOHANSSON. « The Role of Carbon Dioxide in the Atmospheric Corrosion of Zinc », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 145 (1998), p. 39–43.

GAYLE, M. et D.W. LOOK. « Zinc », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 15–21.

GOODWAY, M. « Disintegration of Zinc Die-castings », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985), p. 37–38.

GOODWIN, F.E. « Zinc and Zinc Alloys », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 25, New York, John Wiley & Sons, 1998a, p. 789–839.

GOODWIN, F.E. « Zinc Compounds », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4e éd., vol. 25, New York, John Wiley & Sons, 1998b, p. 840–853.

GRAEDEL, T.E. « Corrosion Mechanisms for Zinc Exposed to the Atmosphere », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 136 (1989), p. 193–203.

GREEN, L.R. et D. THICKETT. « Modern Metals in Museum Collections », *Sauvegarder le XXe siècle : la conservation des matériaux modernes* (sous la direction de D.W. Grattan), Ottawa, Institut canadien de conservation, 1993, p. 261–272.

GRISSOM, C.A. « The Conservation of Outdoor Zinc Sculpture », *Ancient and Historic Metals* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B.B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 279–304.

GRISSOM, C.A. et R.S. HARVEY. « The Conservation of American War Memorials Made of Zinc », *Journal of the American Institute for Conservation*, n° 41 (2003), p. 21–38.

HELWIG, K. *Analysis of Deteriorating Metal from an Ice-skate*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 3113, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1992.

HOLM, K. « Production and Restoration of Nineteenth-century Zinc Sculpture in Denmark », *Ancient and Historic Metals* (sous la direction de D.A. Scott, J. Podany et B.B. Considine), Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 1994, p. 239–248.

KRAUSE, C.L. et C. MISHLER. *Standard Catalogue of World Coins* (sous la direction de C.R. Bruce II), Iola, WI: Krause Publications, 1991.

LA NIECE, S. et G. MARTIN. « The Technical Examination of Bidri Ware », *Studies in Conservation*, n° 32 (1987), p. 97–101.

LINS, A. « Outdoor Bronzes: Some Basic Metallurgical Considerations », *Sculptural Monuments in an Outdoor Environment* (sous la direction de V.N. Naudé), Philadelphie, Pennsylvania Academy of the Fine Arts, 1985, p. 8–20.

MACLEOD, I.D. « Identification of Corrosion Products on Non-ferrous Metal Artifacts Recovered from Shipwrecks », *Studies in Conservation*, n° 36 (1991), p. 222–234.

MOTTNER, P., E. ASSFALG et J. FREITAG. « Investigations into Intercrystalline Corrosion and Conservation of Zinc », *Metal 98* (sous la direction de W. Mourey et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1998, p. 329–340.

MOTTNER, P., H. BRÜCKNER et J. FREITAG. « Conservation of Cast Zinc Sculptures in Outdoor Exposure », *Metal 95* (sous la direction de I.D. MacLeod, S.L. Pennec et L. Robbiola), Londres, James & James Science Publishers, 1997, p. 251–255.

ODDY, A. et S.M. BRADLEY. « The Corrosion of Metal Objects in Storage and on Display », *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (sous la direction de S. Aoki), Tokyo, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993, p. 225–244.

PERSSON, D. et C. LEYGRAF. « Metal Carboxylate Formation during Indoor Atmospheric Corrosion of Cu, Zn, and Ni », *Journal of the Electrochemical Society*, n° 142 (1995), p. 1468–1477.

PORTER, F. *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design*, New York, Marcel Dekker, 1991.

RIEDERER, J. « Corrosion Damage to Zinc Sculptures in Germany », *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, n° 7 (1993), p. 75–81.

ROBINET, L. et M.-C. CORBEIL. « The Characterization of Metal Soaps », *Studies in Conservation*, n° 48 (2003), p. 23–40.

ROSSOL, M. *The Artist's Complete Health and Safety Guide*, 3e édition, New York, Allworth Press, 2002.

SCOTT, D.A. *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Marina del Rey, Getty Conservation Institute, 2002.

SIROIS, J. et E. MOFFATT. *Analysis of the Alloy and Patina from Two Coins and a Toy Train Fragment*, rapport analytique LRA de l'ICC, n° 4029, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2001.

STREET, A. « Zinc: Zinc Alloys 1900–1950 », *Historical Metallurgy*, n° 19 (1985), p. 31–37.

STRONG, S. « *Bidri* ware of India », *Metal Plating and Patination* (sous la direction de S. La Niece et P.T. Craddock), Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993, p. 135–147.

TYLECOTE, R.F. *The Early History of Metallurgy in Europe*, Londres, Longman, 1987.

WAITE, J. « Zinc, Preservation and Repair », *Metals in America's Historic Buildings: Uses and Preservation Treatments*, 2e éd. (sous la direction de M. Gayle, D.W. Look et J.G. Waite), Washington, National Park Service, 1992, p. 111–117.

WYPYSKI, M.T. « Technical Examination of a 19th C. Zinc Outdoor Sculpture », *Papers Presented by Trainees at the Fifteenth Annual Art Conservation Training Programs Conference, 1989*, Cambridge, Harvard University Art Museums, 1990.

ZAHNER, L.W. « Lead and Zinc », *Architectural Metals: A Guide to Selection, Specification, and Performance*, New York, John Wiley & Sons, 1995, p. 262–284.

ZHANG, X.G. « Zinc », *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2e éd. (sous la direction de R.W. Revie), Toronto, John Wiley & Sons Canada, 2000, p. 887–904.

GLOSSAIRE

Acier
Alliage constitué de fer et de petites quantités de carbone (typiquement moins de 2 % massique de carbone) et, souvent, d'autres métaux.

Acier à outils
Alliages de fer et de carbone qui contiennent des éléments qui forment des carbures (p. ex. le tungstène, le molybdène) et qui ont été durcis par traitement thermique pour former des carbures résistants à l'usure qui sont uniformément distribués (p. ex. carbure de tungstène, carbure de molybdène); il sert à fabriquer des outils de coupe ou de profilage.

Acier allié
Alliages de fer et de carbone avec de faibles quantités d'autres éléments d'addition (p. ex. chrome, manganèse, vanadium).

Acier de Damas
Acier dont la surface est finement travaillée en moiré; le motif ondulé, dû à l'alternance des sections en cémentite argentée et de celles, plus foncées, en perlite, peut être gravé par des moyens chimiques pour le faire ressortir davantage.

Acier galvanisé
Acier recouvert d'une couche de zinc; si une zone en acier est exposée, sa protection électrochimique à la corrosion est assurée par la couche externe de zinc, plus anodique que le substrat.

Acier inoxydable
Acier résistant à la corrosion; désigne les alliages de fer et de carbone contenant au moins 10,5 % massique de chrome ainsi que d'autres métaux, souvent le nickel et le molybdène.

Acier ordinaire
Alliages de fer et de carbone avec aucun ou seulement quelques éléments d'addition.

Acier patinable
Acier à faible teneur en carbone allié à des petites quantités d'autres éléments (p. ex. cuivre, phosphore, manganèse); à l'extérieur, à un endroit bien drainé où il y a alternance de périodes humides et de périodes sèches, l'acier autopatinable prend une patine adhérente brun foncé qui augmente sa résistance à la corrosion.

Actif
Présentant un potentiel d'électrode (dans la série galvanique) orienté dans la direction négative.

Alclad
Produits en couches d'aluminium corroyé dont l'âme est faite d'un alliage d'aluminium donné (habituellement un matériau très résistant) et dont la couche de placage est faite d'un autre alliage d'aluminium (choisi en raison de sa résistance à la corrosion et qui est plus anodique que l'âme); si l'âme est exposée, elle est électrochimiquement protégée de la corrosion par l'alliage d'aluminium, plus anodique, utilisé pour la couche externe.

Alliage
Produit métallique résultant de l'incorporation d'un ou de plusieurs éléments à un ou plusieurs métaux (p. ex. le laiton, le bronze, l'acier).

Alliage d'étain (*pewter*)
Alliage d'étain (typiquement 80 à 90 % massique de d'étain) et de plomb (*pewter* ancien) ou d'antimoine (*pewter* moderne).

Alliages antifriction
Alliages de métaux blancs (ou métaux antifriction) (brevetés par sir I. Babbitt en 1839) principalement composés d'étain et de quantités moindres d'antimoine et de cuivre; ils servent dans les coussinets pour doubler les coquilles de palier en acier ou en bronze et réduire la friction.

Alliages d'imprimerie
Alliages (p. ex. de plomb et d'étain) ayant un point de fusion bas utilisés dans la fabrication des lettres d'imprimerie.

Allotrope
L'une des formes physiques prises par un élément (p. ex. l'étain blanc et l'étain gris sont des allotropes; le graphite et le diamant sont des allotropes du carbone).

Amalgame
Alliage de mercure (p. ex. l'amalgame d'or est un mélange d'or et de mercure).

Amorphe
Qui ne présente pas de structure cristalline ou de structure ordonnée à grande échelle; les matériaux amorphes sont difficiles à caractériser par diffraction des rayons X.

Amphotère
Qui possède à la fois un caractère acide et un caractère basique; qualificatif souvent employé dans le cas des oxydes et des hydroxydes métalliques parce qu'ils forment des cations (p. ex. Al^{3+}) quand ils sont dissous en milieu acide et des anions (p. ex. AlO_2^-) quand ils sont dissous en milieu alcalin.

Anaérobie
Milieu dépourvu d'air (plus particulièrement d'oxygène).

Anion
Ion à charge négative (p. ex. Cl^-, OH^-).

Anode
Électrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions d'oxydation qui provoquent la perte d'électrons et leur déplacement à travers le circuit extérieur; la corrosion se produit habituellement à l'anode et les ions métalliques sont dégagés dans la solution. *Comparer à* « cathode ».

Anodiser
Causer par électrolyse la formation d'une épaisse couche d'oxyde à la surface d'un métal (le métal en question fait office d'anode dans la cellule d'électrolyse et l'on en force ainsi la corrosion); dans le cas de l'aluminium, la couche d'oxyde d'aluminium résultante est poreuse et il est possible de la colorer avec certaines teintures.

Apte au traitement thermique
Qualifie ce qui est susceptible de durcissement par traitement thermique (c'est le cas, par exemple, de certains alliages d'aluminium).

Argent Britannia
Alliage d'argent et de cuivre contenant 95,8 % massique d'argent et 4,2 % massique de cuivre; en Angleterre, il a servi d'étalon aux objets en argent de 1697 à 1720.

Argent corné
Chlorure d'argent.

Argent doré
Argent recouvert d'une fine couche d'or (habituellement appliquée par dorure au mercure).

Argent oxydé
Argent intentionnellement coloré avec des produits chimiques pour produire des tons gris foncé ou bleu noir.

Argent sterling
Alliage d'argent et de cuivre avec 92,5 % massique d'argent et 7,5 % massique de cuivre.

Argenture au mercure
Application d'une couche d'argent à un autre métal en étalant un amalgame d'argent sur la surface de celui-ci et en le chauffant à la température voulue pour faire évaporer le mercure, ce qui laisse l'argent bien fixé en une pellicule. *Aussi appelée* argenture au feu *ou* argenture à l'amalgame.

Argenture à la feuille
Argenture obtenue par l'application de minces feuilles d'argent à une surface apprêtée (p. ex. bois, métal, gesso).

Argenture au feu
Voir « Argenture au mercure ».

Argenture à l'amalgame
Voir « Argenture au mercure ».

Argenture en plaque
Forme ancienne d'application d'une couche d'argent par fixation mécanique d'une feuille d'argent à une surface.

Argenture par brasage
Méthode d'application par brasage d'une mince feuille d'argent sur un objet métallique (p. ex. alliages de fer ou de cuivre) en employant une couche intermédiaire d'étain; la technique a été brevetée en Angleterre en 1779.

Argenture par réduction
Surface argentée d'un alliage d'argent (p. ex. alliages de cuivre et d'argent) obtenue par l'élimination chimique en surface des éléments d'alliage.

Articles creux
Ustensiles destinés à servir de contenants, de plats de service et de pièces décoratives (p. ex. bols, vases, bougeoirs, pichets, théières, plateaux, pots, cruches, marmites); ceux en métal de couleur argentée peuvent être en argent sterling, plaqués argent ou en acier inoxydable.

Assemblage
Procédé de montage (p. ex. sertissage, boulonnage, brasage tendre, soudage) qui permet de réunir les différentes pièces préfabriquées d'un objet.

Austénite
Phase riche en fer (dite phase γ-Fe) des alliages de fer et de carbone qui ont une structure cubique à faces centrées.

Bidri
Objets décoratifs en métal qui contiennent un alliage de zinc et de cuivre (2 à 10 % massique de cuivre) patinés en noir et incrustés de laiton, d'argent ou d'or; prend son origine en Inde.

Blanc de plomb ou Céruse
Pigment blanc principalement composé de carbonate basique de plomb (hydrocérusite).

Brasage fort
Opération consistant à unir deux surfaces métalliques en mouillant les surfaces adjacentes au moyen d'un métal d'apport fondu (brasure forte) et dont le point de fusion est inférieur à celui des deux métaux devant être réunis; une fois refroidi et solidifié, le métal d'apport maintient ensemble, par adhésion, les deux autres métaux.
Comparer à « brasage tendre ».

Brasage tendre
Opération consistant à unir deux surfaces métalliques en mouillant les surfaces adjacentes au moyen d'une brasure tendre fondue dont le point de fusion est inférieur à celui des deux métaux devant être réunis; une fois refroidie et solidifiée, la brasure maintient ensemble, par adhésion, les deux autres métaux.
Comparer à « brasage fort ».

Brasure forte
Type de brasure dont le point de fusion est comparativement élevé, généralement supérieur à 450 °C (p. ex. les alliages de cuivre et de zinc).
Aussi appelée métal d'apport de brasage.
Comparer à « brasure tendre ».

Brasure tendre
Type de brasure dont le point de fusion est relativement faible, généralement inférieur à 450 °C (p. ex. alliages de plomb et d'étain). *Comparer à* « brasure forte ».

Bronze
Alliage de cuivre contenant différentes concentrations d'étain et qui peut contenir d'autres métaux (p. ex. le zinc, le plomb); dans les alliages de bronze modernes, l'étain peut être remplacé par d'autres éléments, comme l'aluminium ou le silicium.

Bronze à canon
Alliages de cuivre qui contiennent du zinc, de l'étain et des petites quantités d'autres éléments ou alliages de cuivre servant à fabriquer des armements et qui contiennent du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb en différentes proportions.

Bronze blanc
Zinc; le terme « bronze blanc » était employé pour commercialiser le zinc comme produit de substitution peu coûteux du bronze.

Bronze de cloche
Alliages de cuivre à haute teneur en étain qui contiennent habituellement de 15 à 25 % massique d'étain; sert à la fabrication de cloches.

Bronze doré
Alliages de cuivre dorés au mercure ou de couleur dorée (p. ex. certains laitons). *Aussi appelé* Pinchbeck

Brunissage
Action de lisser et de polir une surface inégale avec un outil fait d'un matériau plus dur.

Calamine
Couche d'oxyde qui se forme sur les alliages de fer chauds, pendant le traitement thermique ou la fabrication.

Carat (ct)
Fraction massique d'or, sur 24 parties, présente dans un alliage contenant de l'or; l'or pur est à 24 ct tandis que l'or à 18 ct contient 18 parties d'or sur un total de 24 parties (c.-à-d. 75 % massique d'or).

Cathode
Électrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions de réduction; les électrons circulent vers la cathode dans le circuit extérieur. *Comparer à* « anode ».

Cation
Ion à charge positive (p. ex. H^+, Fe^{2+}).

Cellule d'électrolyse
Cellule électrochimique alimentée en électricité par une source externe.

Cellule électrochimique
Montage de deux électrodes (anode et cathode) liées par un courant électrique et plongées dans un électrolyte; l'anode et la cathode peuvent être de différents métaux ou des points différents sur une même surface métallique.

Cellule galvanique
Cellule électrochimique (p. ex. une batterie) qui est source d'électricité.

Cémentite (carbure de fer)
Composé intermétallique dur et fragile formé de fer et de carbone; il est ajouté à certaines fontes et à certains aciers pour les rendre plus résistants (c.-à-d. plus durs).

Charbon
Minéral naturel riche en carbone employé comme combustible; il est souvent contaminé par du soufre et du phosphore.

Charbon de bois
Forme amorphe de carbone relativement pur que l'on obtient en chauffant du bois dans un milieu dépourvu d'air pour en éliminer l'eau et autres matières volatiles; servait autrefois de combustible dans la fabrication du fer.

Coke
Combustible dense, riche en carbone, que l'on obtient en chauffant le charbon (à plus de 1000 °C) dans un milieu dépourvu d'air pour en éliminer les matières volatiles, particulièrement le soufre; est utilisé dans la fusion de la fonte.

Composé intermétallique
Phase d'un alliage qui consiste en deux métaux ou plus (ou en un métal et un non-métal), dont la structure cristalline est ordonnée et dont la composition est habituellement bien déterminée (p. ex. AuCu, Fe_3C, $CuAl_2$, $FeSn_2$).

Corrosion
Réaction électrochimique entre un métal et le milieu qui cause la détérioration du métal; la réaction fait intervenir un échange d'électrons du métal à une autre espèce pendant des réactions simultanées d'oxydation et de réduction.

Corrosion active
Corrosion récente; elle se présente souvent sous forme d'effrittement, de fissuration ou d'écaillures.

Corrosion cathodique
Corrosion d'un métal (p. ex. l'aluminium) quand il devient la cathode d'une cellule d'électrolyse; la corrosion est due à l'augmentation localisée du pH attribuable à la réduction de l'eau à la cathode.

Corrosion caverneuse
Corrosion localisée associée à un joint, à un dépôt ou à une tête de rivet ou de boulon sous lequel la concentration en oxygène est faible en raison de l'accès limité à l'intérieur de la cavité sous-jacente (p. ex. les feuilles de métal empilées à l'extérieur sont souvent tachées à cause de la corrosion caverneuse). *Aussi appelée* corrosion sous dépôt.

Corrosion feuilletante
Voir « Exfoliation ».

Corrosion filiforme
Corrosion qui se développe sous le revêtement organique de métaux comme l'aluminium ou le fer et qui se manifeste sous forme de fins filaments.

Corrosion galvanique
Corrosion accélérée d'un métal mis en contact électrique avec un métal plus noble (ou un conducteur non métallique) dans un électrolyte.

Corrosion généralisée
Amincissement général et uniforme d'un métal qui réagit avec le milieu (p. ex. les aciers autopatinables, comme l'acier Cor-Ten, présentent une couche brun rouge uniforme due à la corrosion généralisée). *Aussi appelée* corrosion uniforme.

Corrosion intergranulaire
Corrosion qui survient aux joints de grains d'un alliage métallique et qui en détruit la cohésion avec la perte des grains (p. ex. l'aluminium allié au cuivre est sensible à la corrosion intergranulaire si des particules intermétalliques de $CuAl_2$ précipitent aux joints de grains). *Aussi appelée* corrosion intercristalline.

Corrosion microbiologique
Corrosion des métaux par des microorganismes.

Corrosion par eau de condensation
Corrosion présente sur la face inférieure de certains métaux (p. ex. le plomb, le zinc) utilisés à l'extérieur (p. ex. toits, revêtements) où un manque de ventilation admet la condensation d'eau.

Corrosion par piqûres
Corrosion ponctuelle qui cause la formation de cavités ou de piqûres à la surface du métal; le plus souvent, elle est amorcée par les ions chlorure.

Corrosion sous contrainte (fissurante)
Corrosion qui provoque la formation de fissures dans certains alliages soumis à des contraintes et exposés à certains milieux corrosifs (p. ex. les alliages de cuivre et de zinc peuvent fissurer ainsi s'ils présentent des contraintes internes survenues pendant le formage et qu'ils sont exposés à de l'ammoniac).

Corroyage
Travail du métal plein par martelage, laminage, extrusion, forgeage ou étirage; le métal est généralement chauffé au préalable.

Couche de conversion chimique
Couche non métallique formée sur un métal (p. ex. l'aluminium) qui réagit avec des produits chimiques; souvent employée comme couche de préparation avant la peinture.

Coulée au renversé
Technique de moulage qui consiste à verser un métal en fusion dans un moule pour en recouvrir l'intérieur puis à en vider l'excès de sorte qu'une fine couche de métal demeure sur l'intérieur du moule.

Coulée en sable
Technique de moulage qui prévoit la coulée du métal en fusion dans un moule en sable (formé en pressant un modèle dans le sable).

Couler
Verser un métal en fusion dans un moule et le laisser durcir en refroidissant.

Couverts
Ustensiles (p. ex. couteaux, fourchettes, cuillères, couverts de service) servant à manger ou à servir la nourriture; ceux de couleur argentée peuvent être en argent sterling, plaqués argent ou en acier inoxydable.

Cri de l'étain
Bruit que fait l'étain pur lorsqu'on le plie.

Cristalline
Structure caractérisée par l'organisation symétrique à grande échelle des atomes.

Cuivre plaqué argent
Cuivre recouvert par dépôt électrolytique d'une couche d'argent. Souvent poinçonné « EP Copper ».

Cyanotype
L'un des premiers procédés de photographie (mis au point en 1842) qui fait intervenir une feuille de papier ordinaire que l'on rend sensible à la lumière en la badigeonnant d'un mélange de sels de fer(III), y compris du ferricyanure de potassium; le bleu de l'image développée est dit bleu de Prusse, un sel de fer complexe.

Daguerréotype
L'un des premiers procédés de photographie (de 1839 à 1865) qui fait intervenir une plaque de cuivre recouverte d'une pellicule d'argent sensibilisée à la lumière avec des halogénures d'argent; l'image (révélée par des vapeurs de mercure) est fixée par les particules d'amalgame d'argent.

Déliquescence
Formation d'une solution à la surface d'un objet lorsqu'un composé solide absorbe l'eau présente dans l'air ambiant et se liquéfie.

Demi-réaction
Une des réactions formant une réaction chimique nette. [Par exemple, la réaction chimique nette d'un procédé électrochimique peut être divisée en une demi-réaction d'oxydation et en une demi-réaction de réduction pour exprimer le transfert net d'électrons; des électrons sont dégagés par les demi-réactions d'oxydation (p. ex. $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$) et des électrons sont absorbés par les demi-réactions de réduction (p. ex. $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$).]

Dendrite
Arborisation des cristaux en agrégats ramifiés qui survient pendant la solidification d'un métal.

Dépôt autocatalytique
Dépôt d'une couche métallique sur une surface solide par des méthodes chimiques (par réduction chimique) plutôt que par un courant électrique.

Dézincification
Corrosion sélective du zinc dans un alliage de cuivre et de zinc (contenant typiquement >15 % massique de zinc) qui laisse une surface poreuse riche en cuivre; la couleur passe du jaune habituel du laiton au rose du cuivre.

Diagrammes d'équilibre
Voir « Diagrammes de Pourbaix ».

Diagrammes de Pourbaix
Diagrammes théoriques des potentiels d'électrode en fonction du pH, tracés au moyen de données de thermodynamique; ils servent à prévoir dans quelles conditions un métal se corrode activement, est immunisé à la corrosion ou est susceptible de devenir passif. *Aussi appelé* diagrammes d'équilibre ou diagrammes potentiel-pH.

Diagrammes potentiel-pH
Voir « Diagrammes de Pourbaix ».

Dorure
Fine pellicule d'or appliquée à la surface d'un autre matériau.

Dorure au mercure
Application d'une couche d'or à un autre métal (habituellement un alliage de cuivre ou d'argent) en étalant un amalgame d'or sur la surface de celui-ci et en le chauffant à la température voulue pour faire évaporer le mercure, ce qui laisse l'or bien fixé en une pellicule. *Aussi appelée* dorure au feu *ou* dorure à l'amalgame.

Dorure à l'huile
Couche d'or appliquée sur une surface en couvrant celle-ci d'une feuille d'or fixée avec un adhésif insoluble dans l'eau, comme un vernis à base d'huile. *Comparer à* « dorure à la détrempe ». *Aussi appelée* dorure à la mixtion.

Dorure à la feuille
Dorure obtenue par l'application de minces feuilles d'or (< 1 µm d'épaisseur) à une surface apprêtée (p. ex. bois, métal, gesso).

Dorure à la détrempe
Couche d'or posée sur une surface par application d'une feuille d'or avec un adhésif soluble à l'eau, comme la colle de peau de lapin. *Comparer à* « dorure à l'huile ».

Dorure au feu
Voir « Dorure au mercure ».

Dorure à l'amalgame
Voir « Dorure au mercure ».

Dorure en plaque
Forme ancienne de dorure obtenue par la fixation mécanique (p. ex. sertissage ou rivetage) d'une feuille d'or à une surface.

Dorure par diffusion
Feuille d'or appliquée par brunissage directement sur un métal; le tout est ensuite chauffé pour permettre la diffusion de l'or et du métal sous-jacent et ainsi obtenir un lien solide.

Dorure par réduction
Surface dorée d'un alliage d'or (p. ex. alliages de cuivre et d'or) obtenue par l'élimination chimique en surface des éléments d'alliage.

Doublé d'or
Terme de bijouterie moderne pour désigner un métal (habituellement un alliage de cuivre et de zinc) qui présente une couche superficielle formée d'un alliage d'or (habituellement appliquée par un moyen mécanique) qui représente au moins 1/20^{e} du poids total de l'objet. *Comparer à* « or laminé ».

Ductile
Se dit d'un matériau qui peut supporter d'importantes déformations sans se rompre; les métaux ductiles peuvent être étirés pour former des fils.

Durcissement par précipitation
Voir « Vieillissement ».

Durcissement par solution solide
Durcissement d'un métal obtenu par l'ajout d'un autre métal pour former une solution solide (c.-à-d. une seule phase).

Écrouissage (forgeage à froid)
Durcir un métal (c.-à-d. en augmenter les contraintes internes) par un procédé mécanique comme le martelage, l'étirement ou une autre méthode de façonnage.

Efflorescence
Dépôts poudreux dus à la perte d'eau de cristallisation d'un solide cristallin hydraté ou aux sels provenant de l'intérieur d'un objet qui s'accumulent à sa surface (ces sels remontent souvent à la surface en solution et y demeurent sous forme de poudre après évaporation de l'eau).

Électrode
Matériau fortement conducteur (p. ex. les métaux) qui est en contact avec un électrolyte.

Électrode de référence
Électrode ayant un potentiel stable et reproductible.

Électrodéposition
Couche métallique qui se forme sur une surface conductrice lorsqu'elle devient la cathode d'une cellule d'électrolyse.

Électrode normale à hydrogène (ÉNH)
Voir « Électrode standard à hydrogène (ÉSH) ».

Électrode standard à hydrogène (ÉSH)
Électrode de référence dont le potentiel d'électrode, basé sur celui de l'hydrogène, par définition, est nul. *Aussi appelée* électrode normale à hydrogène (ÉNH).

Électroformage (galvanotype)
Production ou reproduction (d'un objet) obtenue en déposant, par électrolyse, une couche de métal sur un moule (un galvanotype est une plaque métallique utilisée en imprimerie qui est obtenue en appliquant un dépôt par électrolyse sur un moulage de la page à reproduire).

Électrolyse
Changement chimique dû au passage du courant dans une cellule électrochimique (p. ex. l'électrolyse de l'eau provoque un dégagement gazeux d'hydrogène à la cathode et un dégagement gazeux d'oxygène à l'anode).

Électrolyte
Conducteur ionique contenant des ions positifs et négatifs (cations et anions) qui se déplacent dans un champ électrique (p. ex. une solution aqueuse contenant des sels dissous).

Électrum
Alliages d'or et d'argent utilisés anciennement; ils sont vert pâle ou blanc argenté.

Enrichissement superficiel
Augmentation en surface de la teneur en composant le plus noble d'un alliage métallique, obtenue par lixiviation sélective.

Équation de Nernst
Équation (reprise dans maints ouvrages de chimie) qui permet de calculer l'effet de températures, de pressions et de concentrations d'ions non standards sur le potentiel d'électrode.

Étamage au mercure
Application d'une couche d'étain à un autre métal en étalant un amalgame d'étain sur la surface de celui-ci et en le chauffant à la température voulue pour faire évaporer le mercure, ce qui laisse l'étain bien fixé en une pellicule. *Aussi appelé* étamage au feu *ou* étamage à l'amalgame.

Étamage au feu
Voir « Étamage au mercure ».

Étamage à l'amalgame
Voir « Étamage au mercure ».

État actif
Se dit d'un métal qui réagit avec son milieu (c.-à-d. qui se corrode librement) en raison de son instabilité thermodynamique; les produits de corrosion sont solubles. *Comparer à* « état passif ».

État d'immunité
État dans lequel un métal ne réagit pas avec son milieu parce qu'il est en zone de stabilité thermodynamique.

État métallurgique
Qualifie la dureté ou la résistance d'un métal; l'état métallurgique est le fait d'un traitement thermique (p. ex. le réchauffage d'un alliage trempé) ou d'un façonnage mécanique (p. ex. le laminage à froid), ou des deux.

État passif
État dans lequel un métal en instabilité thermodynamique présente une faible vitesse de corrosion parce que la surface du métal a réagi avec le milieu pour former une couche protectrice de produits de corrosion. *Comparer à* « état actif ».

Eutectique
Présentant le point de congélation le plus bas de tous les mélanges possibles des composants d'un alliage donné.

Exfoliation
Phénomène de corrosion caractérisé par la formation des produits de corrosion en couches, parallèlement à la surface du métal, ce qui cause le délaminage du métal; les alliages d'aluminium corroyés qui contiennent du cuivre sont particulièrement susceptibles de subir ce type de corrosion. *Aussi appelée* corrosion feuilletante.

Exsudation d'étain
Couche de couleur argentée présente sur un matériau riche en étain (ressemble à un étamage délibéré) qui se forme à la surface des alliages de cuivre et d'étain coulés.

Fer corroyé
Forme de fer assez pur (contenant généralement moins de 0,1 % massique de carbone) qui est façonné mécaniquement par chauffage et martelage et qui présente les filaments caractéristiques du laitier ou acier à faible teneur en carbone qui ne contient pas de laitier.

Fer météoritique
Alliages de fer et de nickel (5 à 60 % massique de nickel) provenant de l'espace.

Fer terne
Fer couvert d'un alliage de plomb et d'étain.

Ferreux
Terme général pour qualifier les métaux principalement composés de fer ou terme précis pour désigner les ions de fer dont l'état d'oxydation est de +2 (p. ex. Fe^{2+}).

Ferrique
Ions de fer dont l'état d'oxydation est de +3 (p. ex. Fe^{3+}).

Ferrite
Phase riche en fer (dite phase Fe α) des alliages de fer et de carbone qui ont une structure cubique centrée (*comparer à* « austénite ») ou oxydes de fer magnétiques généralement exprimés par la formule MFe_2O_4 (où M est habituellement un métal).

Ferrotype
L'un des premiers procédés de photographie (breveté en 1856) qui fait intervenir une mince feuille de fer couverte de vernis puis d'un sel d'argent sensible à la lumière qui capte l'image.

Finition
Procédé (p. ex. gravure mécanique, placage, peinture) qui intervient aux dernières étapes de la construction d'un objet, à titre de décoration ou de protection supplémentaire.

Fluage
Déformation relativement lente que présentent certains métaux sous contrainte mécanique constante (p. ex. le plomb ou le zinc présents dans des sculptures de grandes dimensions fluent graduellement vers le sol en raison de la gravité).

Flux
Préparation (p. ex. borax, chlorure de zinc) qui met en suspension les oxydes métalliques pendant le brasage (tendre ou fort) pour faciliter le mouillage des métaux à joindre; à ne pas confondre avec un « fondant » (p. ex. la chaux) qui est ajouté pendant la fabrication du fer et qui se combine aux impuretés pour faciliter l'écoulement du laitier.

Fonte
Alliages de fer et de carbone (2 à 4 % massique de carbone) qui peuvent aussi contenir du silicium (1 à 3 % massique de silicium) et d'autres éléments qui en modifient les propriétés.

Fonte blanche
Fonte dont le contenu en carbone est principalement sous forme de cémentite; la surface fraîchement exposée est blanche.

Fonte grise
Fonte dont le contenu en carbone est principalement sous forme de graphite; la surface fraîchement exposée est grise.

Force électromotrice
Différence de potentiel de deux électrodes plongées dans le même électrolyte.

Forgeage à froid (écrouissage)
Travailler un métal, le façonner ou le marteler pendant qu'il est froid; la plupart des métaux durcissent quand ils sont façonnés à froid en raison de la déformation de leur structure cristalline.

Formage
Procédé (p. ex. moulage, forgeage, laminage) intervenant dans la construction d'un objet pour donner aux barres de métal leur forme initiale.

Fusion
Extraction du métal que contient un minerai en chauffant celui-ci; souvent, on fait chauffer un oxyde métallique en présence d'un excédent de carbone jusqu'à séparation du métal, habituellement par fonte.

Galvanisation
Protéger un matériau (le fer, l'acier, etc.) de la corrosion en le couvrant d'une mince couche de zinc soit par immersion dans un bain de zinc en fusion, soit par électrodéposition.

Gangue
Minéraux impurs présents dans les minerais métalliques; il s'agit habituellement d'oxyde d'aluminium et de silice.

Grain
Cristal individuel d'un métal polycristallin; chaque grain renferme des atomes ordonnés selon une forme géométrique régulière.

Graphite
Forme allotropique du carbone qui est molle et gris foncé; le graphite est un bon conducteur de chaleur et de courant électrique.

Graphitisation
Détérioration de la fonte grise attribuable à la corrosion sélective du fer et laissant du graphite mou.

Gris de plomb
Pigment gris-bleu principalement composé de sulfure de plomb (galène).

Hydrolyse
Réaction entre un composé ou un ion et l'eau (p. ex. $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+$).

Immersion à chaud
Appliquer une couche de métal sur un objet en le plongeant dans un métal en fusion.

Inapte au traitement thermique
Se dit d'une matière qui ne peut être durcie par traitement thermique (c'est le cas, par exemple, de certains alliages d'aluminium).

Jaune de plomb
Pigment jaune principalement composé d'oxyde de plomb (massicot).

Joint de grains
Points où se touchent des grains adjacents dans un métal polycristallin.

Laitier
Composé d'apparence vitreuse, dont le point de fusion est relativement bas, qui se forme pendant l'extraction des métaux, lorsque les impuretés que contient le minerai réagissent avec un fondant.

Laiton
Alliage de cuivre contenant différentes concentrations de zinc et parfois d'autres métaux (p. ex. l'étain, le plomb).

Litharge
Peut désigner spécifiquement le monoxyde de plomb rouge (α-PbO) ou collectivement les monoxydes de plomb polymorphes (α-PbO et β-PbO).

Lixiviation sélective
Corrosion sélective d'un des métaux formant un alliage qui laisse intacts les autres composants (qui sont habituellement plus nobles).
Voir « Dézincification ».

Maillechort
Alliages riches en cuivre qui contiennent du nickel et du zinc (mais pas d'argent); de couleur blanc argenté, ils sont susceptibles d'un poli très brillant; l'argent d'Allemagne en est une des premières désignations commerciales.

Maillechort chromé
Alliage de cuivre, dit maillechort, enduit par électrodéposition d'une couche de chrome. Souvent poinçonné « CPNS ».

Maillechort plaqué argent
Alliage de cuivre appelé maillechort recouvert par électrodéposition d'une couche d'argent. Souvent poinçonné « EPNS ».

Maladie du bronze
Corrosion des alliages de cuivre qui se manifeste par la formation en surface de petits dépôts poudreux vert pâle de chlorures et hydroxydes de cuivre(II) et qui provoque la piqûre du métal; la réaction est causée par l'interaction des espèces contenant des chlorures (p. ex. de la nantokite ou des produits chimiques contenant des chlorures résiduels) avec l'humidité ambiante, l'oxygène et l'alliage de cuivre.

Malléable
Susceptible d'être travaillé, laminé, martelé ou façonné sous pression sans se briser.

Martensite
Solution solide sursaturée de carbone dans le fer qui se forme dans les alliages de fer et de carbone par refroidissement brutal (trempe); dure et fragile, la martensite présente une structure en forme d'aiguilles lorsqu'on l'observe au microscope. *Comparer à* « perlite ».

Métal actif
Métal fortement susceptible de corrosion (p. ex. le zinc, l'aluminium, le magnésium).

Métal anglais
Alliage blanc principalement composé d'étain (~90 % massique) et contenant aussi de l'antimoine (~7 % massique) et du cuivre (~3 % massique); élaboré vers 1769.

Métal anglais plaqué argent
Alliage d'étain recouvert par électrodéposition d'une couche d'argent. Souvent poinçonné « EPBN ».

Métal blanc
Terme général qui désigne les alliages de couleur claire dont le point de fusion est relativement bas (p. ex. le zinc) ou terme spécifique désignant les alliages d'étain et d'antimoine de couleur blanche (p. ex. alliages antifriction, métal anglais).

Métal natif
Métal existant naturellement sous forme élémentaire (p. ex. l'or, l'argent et le cuivre).

Métal noble
Métal peu susceptible de corrosion (p. ex. l'or, le platine).

Métal spéculaire
Alliages de cuivre riches en étain de couleur blanc argenté et qui sont susceptibles d'un haut poli.

Métaux précieux
Huit métaux rares et coûteux, à savoir l'or, l'argent et les six membres du groupe platine (platine, palladium, rhodium, iridium, ruthénium et osmium).

Minerai
Matière minérale naturelle dont il est possible d'extraire des métaux.

Minerai de fer des tourbières
Gisements de minerai de fer principalement composés de goethite; utilisé dans les premières forges.

Monel
Alliages de nickel et de cuivre contenant ~66 % massique de nickel.

Niel
Matériau lustré, noir ou bleu-noir, qui sert à incruster les motifs gravés sur l'argent; il est généralement composé d'un ou de plusieurs sulfures métalliques (p. ex. sulfure d'argent, sulfure de plomb, sulfure de cuivre).

Noble
Présentant un potentiel d'électrode (dans la série galvanique) orienté dans la direction positive.

Or blanc
Alliages d'or et d'argent vert pâle ou blanc argenté (anciens) ou terme de bijouterie moderne servant à désigner les alliages d'or de couleur blanche qui sont utilisés à la place du platine.

Or des fous
Divers minéraux jaunes (p. ex. la pyrite et la chalcopyrite) qui sont pris à tort pour de l'or.

Or jaune
Terme de bijouterie moderne qui désigne l'or allié avec le cuivre et l'argent; il est jaune.

Or laminé
Terme de bijouterie moderne employé pour désigner un métal (habituellement un alliage de cuivre et de zinc) dont la surface est formée d'un alliage d'or (généralement appliqué mécaniquement) et qui représente moins de 1/20^{e} de son poids. *Comparer à* « doublé d'or ».

Or mussif
Pigment de couleur dorée qui est composé de sulfure d'étain(IV).

Or rouge
Terme de bijouterie moderne employé pour désigner les alliages d'or et de cuivre présentant une coloration rougeâtre.

Or vert
Terme de bijouterie moderne qui désigne les alliages d'or et d'argent présentant une teinte vert pâle.

Orfèvrerie de traite
Menus objets et pacotille en argent que les Européens ont échangé avec les peuples autochtones de l'Amérique du Nord contre des biens et services aux XVIII[e] et XIX[e] siècles.

Oxydation
Réaction chimique dans laquelle les éléments présents perdent des électrons; si un métal ou un ion métallique est oxydé, l'état d'oxydation augmente. *Comparer à* « réduction ».

Partiellement doré
Dorure partielle d'un métal (souvent l'argent), habituellement par dorure au mercure.

Patine
Produits de corrosion à la surface d'un métal; il peut s'agir d'une patine naturelle qui résulte d'une exposition prolongée aux intempéries, à la pollution, etc., ou d'une patine artificielle obtenue par l'application de divers produits chimiques.

Peinture riche en zinc
Peinture contenant une forte proportion de poussière de zinc (>90 % massique de zinc); on l'applique aux surfaces en fer ou en acier non rouillées; la couche externe en zinc, plus anodique, assure au métal une protection électrochimique contre la corrosion.

Perlite
Couches alternées de fer et de carbure de fer qui se forment dans les alliages de fer et de carbone refroidis lentement; elles semblent iridescentes (rappelant une perle) à faible grossissement. *Comparer à* « martensite ».

Peste de l'étain
Détérioration de l'étain élémentaire quand il est refroidi à moins de 13 °C et qu'il y a changement de phase (de l'étain blanc à l'étain gris), provoquant la dilatation et la fissuration du métal; ce changement est rarement repéré au niveau des objets parce que la transition de phase est inhibée par des impuretés présentes en faibles concentrations.

pH
Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution (par définition, le pH est le logarithme négatif de la concentration en ions hydrogène); les acides ont un pH<7, les solutions neutres, un pH=7, et les solutions alcalines, un pH>7.

Pinchbeck
Voir « Bronze doré ».

Placage à la française
Méthode (basée sur le brunissage) qui permet de fixer de fines feuilles d'argent sur des alliages de cuivre; elle était employée en France au début du XVIII[e] siècle.

Placage par brasage
Méthode d'application par brasage d'une mince feuille d'argent sur un objet métallique (p. ex. en fer ou en alliages de cuivre) en employant une couche intermédiaire d'étain; la technique a été brevetée en Angleterre en 1779.

Plaqué argent
Métal recouvert d'une fine couche d'argent.

Plaqué de Sheffield
Procédé de placage qui consiste à fixer une mince feuille d'argent sterling sur une brame de cuivre en la chauffant; la structure sandwich ainsi formée est ensuite amincie par laminage puis travaillée comme l'argent sterling; cette méthode était très employée à Sheffield, en Angleterre (apogée de 1790–1830) pour fabriquer des objets en cuivre plaqués argent.

Platinotype
L'un des premiers procédés de photographie (breveté en 1873) qui fait intervenir un papier rendu sensible à la lumière avec un mélange d'oxalate de fer(III) et d'un sel de platine; l'image noire du cliché développé est en platine métallique.

Plomb plaqué argent
Plomb recouvert par électrodéposition d'une couche d'argent. Souvent poinçonné « EP Lead ».

Polarisation anodique
Changement du potentiel d'électrode d'un métal quand il devient l'anode d'une cellule d'électrolyse et que l'on permet le passage du courant.

Polarisation cathodique
Changement du potentiel d'électrode d'un métal qui survient quand il devient la cathode d'une cellule d'électrolyse et que l'on permet le passage du courant.

Polissage électrolytique
Polissage de la surface d'un métal en l'utilisant comme anode dans une cellule électrochimique (les parties saillantes corrodent plus facilement et la surface devient donc plus lisse).

Polymorphe
Corps qui ont la même composition chimique, mais qui se présentent sous des formes cristallines différentes.

Potentiel
Voir « Potentiel d'électrode ».

Potentiel d'électrode
Potentiel d'une électrode plongée dans un électrolyte mesuré par rapport à une électrode de référence.

Potentiel d'équilibre (E_h)
Dans un système à l'équilibre (circulation de courant nulle), potentiel de la demi-réaction d'une électrode plongée dans des conditions non standards; le potentiel d'équilibre peut être calculé en employant le potentiel d'équilibre standard et l'équation de Nernst.

Potentiel d'équilibre standard (E_h^0)
Dans un système à l'équilibre (circulation de courant nulle), potentiel de la demi-réaction d'une électrode plongée dans des conditions standards.

Potentiel de corrosion (E_c)
Potentiel d'électrode d'une surface de métal se corrodant et plongée dans un électrolyte, mesuré par rapport à une électrode de référence.

Procédé de Bower-Barff
Procédé mis au point par F.S. Barff et G. Bower à la fin des années 1870 et qui permet de donner au fer une surface noir foncé (principalement composée de magnétite).

Profilage
Procédé (p. ex. coupe, perçage, tournage) intervenant dans la fabrication d'un objet pour lui donner ses dimensions finales.

Recuit
Traitement à chaud d'un métal pour en changer les propriétés physiques (p. ex. la chauffe peut « adoucir » un métal en neutralisant les contraintes internes causées par l'écrouissage).

Réduction
Réaction chimique pendant laquelle les éléments présents acquièrent des électrons; si un ion métallique est réduit, l'état d'oxydation l'est également. *Comparer à* « oxydation ».

Rouge de plomb
Pigment rouge-orangé vif constitué principalement d'oxyde de plomb. *Aussi appelé* minium de plomb.

Rouille
Produits de corrosion brun rougeâtre (principalement formés d'hydroxydes et d'oxydes de fer) présents sur les métaux ferreux.

Rouille blanche
Taches blanches qui se forment sur des feuilles de zinc empilées qui ont été exposées à l'humidité; elle est formée de produits de corrosion blancs du zinc (oxyde de zinc, hydroxyde de zinc, carbonate hydroxyde de zinc).

Rouille verte
Composés de fer de couleur bleu-vert qui contiennent des ions fer Fe^{2+} et Fe^{3+}, structurés en couches superposées et qui intègrent des anions, par exemple des ions carbonate, chlorure et sulfate.

Savon métallique
Composé cireux formé par la réaction des ions métalliques avec les acides gras organiques présents dans les gras, les huiles et les cires végétales; le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc peuvent former des savons métalliques.

Série électrochimique
Liste d'éléments classés selon leur potentiel d'équilibre standard dans le cas des réactions faisant intervenir des ions en solution dans des conditions standard et en équilibre (circulation de courant nulle).

Série galvanique
Liste de métaux, d'alliages et de matériaux conducteurs ordonnés selon leur potentiel d'électrode dans un milieu humide particulier (p. ex. l'eau de mer); l'ordre de la série va des métaux dont le potentiel d'électrode est le plus positif (p. ex. des métaux nobles comme le platine) aux métaux dont le potentiel d'électrode est le plus négatif (p. ex. des métaux actifs comme le zinc et l'aluminium).

Shakudo
Alliages de cuivre et d'or (4 à 5 % massique d'or) qui peuvent être patinés pour obtenir une couleur mauve foncé noirâtre (souvent utilisés au Japon).

Shérardisation
Procédé industriel qui permet d'appliquer une couche uniforme de zinc sur des pièces en fer ou en acier de petites dimensions (p. ex. ressorts, rondelles, écrous, boulons) en les plaçant dans un cylindre de rotation chauffé avec de la poudre de zinc et du sable.

Shibuichi
Alliages de cuivre et d'argent (10 à 50 % massique d'argent) qui peuvent être patinés pour obtenir divers tons de gris (souvent utilisés au Japon).

Sidérite
Carbonate de fer ou fer météoritique.

Solution solide
Phase cristalline dans laquelle deux métaux sont solubles l'un dans l'autre et leurs atomes sont distribués au hasard dans une maille cristalline (c.-à-d. qu'ils forment une seule phase).

Soudage
Procédé permettant de joindre deux surfaces métalliques en les chauffant jusqu'au point de fusion pour obtenir l'union des deux métaux.

Soudage au plomb
Fusion localisée du plomb avec une flamme pour former un joint continu entre deux pièces.

Soufre réduit
Soufre en état d'oxydation réduit (p. ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbonyle et soufre élémentaire).

Structure cubique à faces centrées (cfc)
Structure cristalline dans laquelle les atomes de la maille sont situés aux huit coins d'un cube ainsi qu'au centre des six faces de ce même cube. *Comparer à* « structure cubique centrée (cc) ».

Structure cubique centrée (cc)
Structure cristalline dans laquelle les atomes de la maille sont situés aux huit coins d'un cube ainsi qu'au centre de ce même cube. *Comparer à* « structure cubique à faces centrées (cfc) ».

Système de numérotation unifié (UNS, *Unified Numbering System*)
Système utilisé à l'échelle de l'Amérique du Nord pour désigner les métaux et alliages commerciaux qui entrent dans la production et l'utilisation régulières; il est administré conjointement par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et la Society of Automotive Engineers (SAE).

Taches de recuit
Taches foncées d'oxyde de cuivre qui se forment sur l'argent sterling et d'autres alliages d'argent et de cuivre pendant le recuit.

Terne
Alliage de plomb et d'étain avec plus de 5 % massique d'étain et qui est gris mat.

Ternissure
Décoloration de la surface d'un métal due à une fine couche de produits de corrosion.

Terres
Oxydes, et hydroxydes et oxydes de fer naturels qui sont employés comme pigments jaunes, orange et rouges; les terres jaunes (p. ex. l'ocre jaune, la terre de Sienne naturelle) contiennent habituellement de la goethite et les terres rouges (p. ex. l'ocre rouge, la terre de Sienne brûlée), de l'hématite.

Titre
Teneur d'or pur dans un alliage d'or, exprimé en parties par millier selon la masse; l'or pur a un titre de 1000 et l'or à 18 ct, de 750.

Tremper
Refroidir rapidement, habituellement en plongeant un corps dans un liquide froid.

Tumbaga
Alliages d'or et de cuivre (10 à 90 % massique de cuivre) associés aux objets en or des cultures primitives de l'Amérique du Sud.

Vermeil
Argent sterling recouvert d'une dorure mince.

Vert-de-gris
Acétates de cuivre dont la composition chimique varie ainsi que la couleur, qui va du vert au bleu ou produits de corrosion verts indésirables et altérants qui se forment sur les alliages de cuivre.

Vieillissement
Procédé qui consiste à durcir un alliage en le chauffant à température moyennement élevée puis à le refroidir rapidement; le durcissement est attribuable à la précipitation d'une deuxième phase (procédé qui se produit aussi, mais lentement, à température ambiante). *Aussi appelé* durcissement par précipitation.

Virage
Terme employé par les collectionneurs de pièces de monnaie pour désigner les pièces en argent présentant les couleurs de l'arc-en-ciel, coloration due à une fine couche de ternissure de sulfure d'argent; on considère souvent que le virage ajoute de la valeur.

Volatil
Qui passe facilement à l'état gazeux.

Sources : ASM International (1987); ASTM (2001a); Beale et al. (1988).

INDEX

acanthite 85, 148, 149, 150
voir aussi sulfure d'argent(I)

acétate de cellulose 39

acétate de cuivre 63, 68, 222

acétate de cuivre(II) monohydraté 66, 67, 68
voir aussi vert-de-gris neutre

acétate de nickel(II) tétrahydraté
(*aussi appelé* éthanoate de nickel) 141

acétate de plomb(II) (*aussi appelé* éthanoate de plomb)
131, 132

acétate de potassium 51

acétate de sodium trihydraté 18, 66, 75

acétate de zinc(II) dihydraté 169, 170

acétate et carbonate de cuivre(II) et de sodium 66, 75

acétate et hydroxyde de cuivre(II) pentahydraté 66, 67, 68
voir aussi vert-de-gris basique

acide acétique (*aussi appelé* acide éthanoïque) 18, 39, 68, 75,
113, 128, 132, 133, 134, 135, 141, 170

acide éthylènediaminetétracétique 111

acide formique (*aussi appelé* acide méthanoïque) 39, 51, 68,
113, 132, 134, 141, 170

acide linoléique 128

acide organique volatil 14, 39, 68, 132, 133, 162

acide phtalique 42, 68

acide sulfurique 36, 41, 42, 72, 75, 113, 114, 118, 132,
136, 148

acide tannique 112, 113

acier à outils 105, 107, 209

acier allié 124, 209

acier de cémentation (boursouflé) 124

acier de Damas 100, 209

acier étamé 156

acier fondu au creuset 100, 124

acier galvanisé 9, 32, 40, 53, 77, 110, 167, 168, 171, 172, 209

acier haute résistance faiblement allié 105, 106

acier inoxydable 11, 12, 15, 19, 31, 32, 35, 36, 63, 77, 97, 100,
105, 106, 107, 109, 118, 119, 121, 122, 124, 130, 137, 139,
141, 172, 209, 211, 213

acier inoxydable austénitique 107, 122

acier inoxydable duplex 107, 122

acier inoxydable ferritique 106, 107, 122

acier inoxydable martensitique 107

acier inoxydable terne 130

acier microallié 105

acier ordinaire 15, 33, 51, 100, 105, 111, 114, 120, 209

acier patinable 33, 105, 106, 119, 120, 209

acier Wootz 100

Agateen 42

âge du bronze 6

âge du fer 6, 156

agent de nettoyage à base d'acide phosphorique 115

akaganéite 14, 41, 92, 93, 110, 116, 117
voir aussi hydroxyde et oxyde de fer(III)

Albert Memorial 130

alclad 49, 52, 53

alliage à faible point de 130, 147

alliage à plusieurs phases 7

alliage à une seule phase 7, 58, 59, 60, 62

alliage antifriction 158, 159, 209, 218

alliage d'aluminium corroyé 48, 53, 216

alliage d'aluminium coulé 48

alliage d'argent et de cuivre 8, 42, 89, 145, 150, 151, 210, 221

alliage d'étain et d'antimoine 128, 156, 158, 159, 218

alliage d'étain *pewter* 13, 14, 127, 129, 155, 156, 157, 158, 162, 163

alliage d'étain *pewter* au plomb 13, 14, 157, 158, 162, 163

alliage d'imprimerie 128, 209

alliage d'or et d'argent 7, 80, 82, 215, 218

alliage d'or et de cuivre 8, 9, 80, 82, 84, 86, 219, 222

alliage de brasage 60, 61

alliage de cuivre corroyé 57

alliage de cuivre coulé 57

alliage de cuivre et d'argent 63, 147, 210, 221

alliage de cuivre et d'étain 35, 55, 60, 61, 64, 65, 71, 76, 77, 84, 160, 216

alliage de cuivre et d'or 63, 214, 221

alliage de cuivre et de nickel 11, 62, 76
cupro-nickels 31, 62

alliage de cuivre et de zinc 35, 36, 55, 57, 58, 59, 61, 65, 76, 77, 84, 137, 211, 213, 214, 219

alliage de moulage sous pression 158, 166

alliage de plomb et d'étain 127, 128, 129, 130, 133

alliage de zinc et d'aluminium 166, 167, 168, 172, 173

alliage de zinc et de cuivre 167, 211

alliage de zinc et de mercure 167

allotrope 209, 155

Alocrom 54

Alodine 54

Alrok 54

alumine 50, 51, 98

Aluzink 50, 108

amalgame d'argent 144, 146, 210, 213

amalgame d'étain 56, 159, 163, 215

amalgame d'or 7, 63, 83, 84, 209

ammoniac 36, 102, 151, 170

ammoniaque 36, 65, 69, 75, 76

amphotère 37, 50, 132, 135, 161, 166, 170, 210

anaérobie 36, 41, 67, 72, 116, 135, 150, 152, 163, 210

analyse élémentaire 16

analyse par activation neutronique 17

anglésite 127, 131
voir aussi sulfate de plomb(II)

anodiser 210

antlérite 66, 68, 70, 72
voir aussi hydroxyde et sulfate de cuivre(II)

apprêt au chromate de zinc 86

apprêt de minium 86

apprêt riche en zinc 119, 171

argent Britannia 145, 210

argent colloïdal 153

argent corné 143, 152, 210

argent d'Allemagne 63, 138, 146, 217

argent doré 84, 210

argent doré au mercure 84, 87, 210

argent monétaire 144, 146

argent oxydé 149, 210

argent partiellement doré 84

argent sterling 79, 84, 144, 145, 146, 151, 152, 153, 210, 211, 213, 219, 221, 222

argent sterling recouvert d'une dorure 84

argent sterling Sovereign 145

argentan 62, 63

argentite 5, 148, 150

argenture 64, 131, 146, 148, 151, 210

argenture au feu 146, 210

argenture au mercure 146, 210

argenture par dépôt autocatalytique 10, 148

argenture par réduction 147, 210

argyrie 153

armature de fer 77, 118

Art déco 63, 139

atacamite 66, 67, 69, 70, 71, 73
voir aussi chlorure et hydroxyde de cuivre(II)

ataxite 97

austénite 97, 103, 104, 106, 107, 211

azoture de sodium 43, 44

azurite 55, 66, 71
voir aussi carbonate et hydroxyde de cuivre(II)

bactéries sulfatoréductrices 36, 68, 72, 116, 135, 150, 152

barbe 151

basilique Saint-Marc 63, 84

Bauer-Vogel 54

bauxite 47

bayerite 50, 51, 52
voir aussi hydroxyde d'aluminium(III)

berndtite 161
voir aussi sulfure d'étain(IV)

béton 50, 68, 100, 120, 135

béton armé 120

bible de Gutenberg 128

bibliothèque du Parlement à Ottawa 64, 112, 130

Big Ben 62

blende 165

bleu de Prusse 102, 213

bleuissage 111

boehmite 47, 50, 51
voir aussi hydroxyde et oxyde d'aluminium(III)

Bonderite 54

bornite 55, 66, 72
voir aussi sulfure de cuivre et de fer(II)

botallackite 66, 71
voir aussi chlorure et hydroxyde de cuivre(II)

brasage 12, 60, 61, 86, 129, 153, 156, 157, 210, 211, 216, 219

brasure de plomb et d'étain 9, 31, 78, 129, 133, 153, 157

brasure forte
voir alliage de brasage

brasure sans plomb 129, 159

brasure tendre 7, 83, 86, 87, 153, 166, 211

brochantite 66, 68, 69, 70
voir aussi hydroxyde et sulfate de cuivre(II)

bromargyrite 148
voir aussi bromure d'argent(I)

bromure d'argent(I) 143, 144, 148, 152
voir aussi bromargyrite

bronze à canon 57, 61, 211

bronze à canon amirauté 61

bronze à fort titre d'étain 56, 60, 62, 64, 211

bronze au silicium 59, 61

bronze corroyé 60

bronze coulé 37, 61

bronze d'aluminium 61

bronze doré 84, 211

bronze phosphoreux 61

bronze rouge 60

brunissage 111, 211

bunsenite 141
voir aussi oxyde de nickel(II)

butlerite 110, 114, 118
voir aussi hydroxyde et sulfate de fer(III) dihydraté

cadmium 31, 32, 39, 40, 109, 119, 129, 130, 156, 172, 221

calamine 165, 211

calcaire 171

Calgon 75

camphre 39

caoutchouc 40, 41, 67, 68, 75, 149, 166

carat 80, 81, 82, 211

carbonatation 120

carbonate basique de plomb 128
voir aussi carbonate et hydroxyde de plomb(II)

carbonate de calcium 99, 115, 135, 136, 151

carbonate de cuivre basique 67
voir aussi carbonate et hydroxyde de cuivre(II)

carbonate de cuivre(II) et de sodium trihydraté 66
voir aussi chalconatronite

carbonate de fer(II) 97, 110, 116, 221
voir aussi sidérite

carbonate de plomb(II) 131
voir aussi cérusite

carbonate de sodium décahydraté 66, 74, 75
voir aussi natron

carbonate de zinc(II) 165, 169, 170
voir aussi smithsonite

carbonate et chlorure de plomb(II) 131, 135
voir aussi phosgénite

carbonate et hydroxyde de cuivre(II) 65, 66, 67, 70, 71, 151
voir aussi azurite, georgéite, malachite

carbonate et hydroxyde de plomb(II) 128, 131, 132, 133, 136
voir aussi hydrocérusite

carbonate et hydroxyde de zinc(II) 169, 170, 171, 172
voir aussi hydrozincite

carbonate et hydroxyde de zinc(II) monohydraté 169

carbonate, hydroxyde et oxyde de plomb(II) 131
voir aussi plumbonacrite

carnauba 40

cassant à chaud 98

cassant à froid 98

cassitérite 5, 156, 161
voir aussi oxyde d'étain(IV)

celluloïd 42

cémentation 124

cémentite 100, 102, 103, 108, 209, 212, 216

cérargyrite 152
voir aussi chlorargyrite

céruse 14, 68, 128, 211

cérusite 127, 131, 132, 134, 135
voir aussi carbonate de plomb(II)

CG-SM (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) 17

chalcanthite 41, 66, 70
voir aussi sulfate de cuivre(II) pentahydraté

chalcocite 5, 55, 65, 66, 68, 70, 72, 85, 149
voir aussi sulfure de cuivre(I)

chalconatronite 66, 70, 71, 74, 75, 90, 152
voir aussi carbonate de cuivre(II) et de sodium trihydraté

chalcopyrite 55, 66, 72, 116, 218
voir aussi sulfure de cuivre et de fer(II)

charbon 41, 57, 98, 125, 150, 212

charbon activé 150

charbon de bois 98, 122, 132, 124, 125, 212

chaux 99, 125, 135, 216

Chicago Picasso 106

chloraluminite 50
voir aussi chlorure d'aluminium(III) hexahydraté

chlorargyrite 148, 152
voir aussi chlorure d'argent(I)

chlorure d'aluminium 52

chlorure d'aluminium(III) hexahydraté 50
voir aussi chloraluminite

chlorure d'argent(I) 44, 143, 148, 151, 152, 210
voir aussi chlorargyrite

chlorure de cuivre 67

chlorure de cuivre basique 67
voir aussi chlorure et hydroxyde de cuivre(II)

chlorure de cuivre(I) 66, 67, 70, 71, 152, 153
voir aussi nantokite

chlorure de cuivre(II) dihydraté 66, 71
voir aussi ériochalcite

chlorure de fer(II) 110, 115, 116, 117

chlorure de fer(III) 110, 117

chlorure de nickel(II) hexahydraté 141
voir aussi nickelbischofite

chlorure de plomb(II) 131, 135
voir aussi cotunnite

chlorure de zinc(II) hydraté 129, 169, 170, 171

chlorure et hydroxyde de cuivre(II) 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 90, 91, 218
voir aussi atacamite, botallackite, clinoatacamite, paratacamite

chlorure et hydroxyde de nickel(II) 141, 142

chlorure et hydroxyde de plomb(II) 131, 135
voir aussi laurionite

chlorure et hydroxyde de zinc(II) monohydraté 169
voir aussi simonkolleite

chlorure et phosphate de calcium, de cuivre(II) et de sodium pentahydraté 66
voir aussi sampléite

chlorure et phosphate de plomb(II) 131
voir aussi pyromorphite

chlorure, hydroxyde et sulfate de cuivre(II) trihydraté 66
voir aussi connellite

chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) 17

chrome 32, 33, 63, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 109, 119, 121, 122, 138, 139, 140, 167, 209, 218

Chromicoat 54

Chrysler Building 106

cire 17, 40, 71, 75, 76, 136, 150, 151, 221

cire d'abeille 40, 75

cliché 101, 102, 220
voir aussi photographie

clinoatacamite 66, 67, 69, 70, 71, 73, 74
voir aussi chlorure et hydroxyde de cuivre(II)

coefficient de dilatation linéique 45

coke 98, 123, 124, 125, 212

collodion 101

comportement à la corrosion 26

composé intermétallique 7, 8, 9, 10, 35, 49, 52, 53, 54, 60, 82, 83, 84, 86, 87, 108, 109, 130, 139, 146, 153, 157, 159, 160, 161, 162, 168, 169, 212

conditions nécessaires à la corrosion 22, 24, 36,

connellite 66, 72
voir aussi chlorure, hydroxyde et sulfate de cuivre(II) trihydraté

conventions et confusion 23

Cor-Ten 33, 106, 212

corrosion active 13, 14, 26, 75, 92, 93, 94, 114, 117, 118, 132, 133, 134, 136, 212

corrosion cathodique 54, 212

corrosion causée par la contamination au sodium 74

corrosion causée par les composés sulfureux réduits 40

corrosion caverneuse 34, 121, 122, 212

corrosion en présence d'un seul métal 23, 24

corrosion feuilletante 53, 216

corrosion filiforme 35, 54, 119, 212

corrosion galvanique 31, 32, 33, 52, 53, 64, 77, 118, 119, 122, 136, 142, 152, 163, 172, 212

corrosion généralisée (uniforme) 33, 50, 75, 212

corrosion intergranulaire 35, 53, 122, 152, 167, 172, 173, 212

corrosion microbiologique 36, 213

corrosion par des acides gras 40, 75, 89, 136, 171

corrosion par eau de condensation 135, 171, 213

corrosion par les acides organiques non volatils 40

corrosion par les ions chlorure 41, 52

corrosion par les oxydes d'azote 42

corrosion par piqûres (piqûration) 34, 52, 71, 114, 121, 213

corrosion sous contrainte (fissurante) 35, 36, 75, 76, 213

cotunnite 131, 135
voir aussi chlorure de plomb(II)

couche de conversion chimique 54, 213

coulée au renversé 166, 167, 213

coulée en sable 166, 213

couleur des produits de corrosion 13

couleur du métal 11

couleurs de Mars 101

coulis 134

covellite 55, 66, 68, 72
voir aussi sulfure de cuivre(I, II)

CPNS (maillechort chromé) 63, 218

cri de l'étain 155, 213

cristallinité 11

Cu ETP (cuivre électrolytique non désoxydé) 57

cubique à faces centrées (cfc) 7, 103, 211, 221

cubique centré (cc) 103, 216, 221

cuivre doré au mercure 84, 211

cuivre électrolytique non désoxydé 57

cuivre étamé 159

cuivre natif 6, 55

cuivre plaqué argent 64, 152, 213

cuivre plaqué or 63

cuivre plombé 64, 130

cuivre terne 64, 130

cuprite 63, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 73, 91
voir aussi oxyde de cuivre(I)

cyanotype 102, 213

cyanure 65, 84, 85, 109, 147, 151, 152, 168

daguerréotype 144, 152, 213

décuprification 71

dégradation des polymères 43

déjections d'oiseaux 69

délaminage 53, 87, 153, 216

déliquescence 13, 14, 117, 213

dénickelification 76

densité 14, 15, 45, 155

dépôt autocatalytique 10, 214

désaluminisation 76

destannisation 35

détérioration du papier 42

dézincification 35, 59, 63, 77, 214

diagramme de phases 45
aluminium-cuivre 49
argent-or 8
argent-plomb 153
cuivre-argent 8
cuivre-étain 60
cuivre-nickel 138
cuivre-zinc 58
étain-mercure 159
fer-carbone 102, 103
fer-étain 160
fer-zinc 168
or-cuivre 9
or-étain 87
plomb-étain 129

diagramme de potentiel-pH 27, 28, 214

diagramme de Pourbaix 27, 214

diagramme de stabilité 27, 28, 29, 30

diagramme ternaire 56, 80

diffraction des rayons X 13, 17, 51, 67, 155, 210

digénite 66, 68, 72, 149
voir aussi sulfure de cuivre(I,II)

dioxyde de chrome 101

dismutation 65

dithionite de sodium 111

djurléite 66, 70, 72, 149
voir aussi sulfure de cuivre(I,II)

doré au trempé 84

dorure 63, 71, 72, 79, 82, 83, 84, 86, 87, 130, 146, 153, 214, 219, 222

dorure à l'amalgame 83

dorure à l'huile 83, 130, 214

dorure à la feuille 82, 214

dorure au feu 83, 214

dorure au mercure 83, 84, 146, 153, 214, 219

dorure en plaque 82, 214

dorure par diffusion 83, 84, 214

dorure par réduction 84, 214

doublé d'or 84, 85, 214

dragées argentées 153

Duralumin 49

durcissement par précipitation (durcissement structural) 49, 107, 215

Dymaxion House 47

eau douce 23, 51, 52, 131, 135

eau dure 135

eau régale (acide nitrochlorhydrique) 85

ébonite 41, 75, 149

ÉCS (électrode au calomel saturée) 30

effet Kirkendall 87

efflorescence 13, 75, 215

électrode au calomel saturée (ÉCS) 30, 31

électrode au mercure/sulfate mercureux saturée (ÉSM) 30

électrode normale à hydrogène (ÉNH) 25, 215

électrode standard à hydrogène (ÉSH) 22, 25, 26, 28, 31, 32, 215

électrodéposition 10, 58, 63, 64, 65, 79, 84, 109, 110, 112, 130, 140, 147, 148, 160, 161, 166, 215, 217, 218, 220

électroformage 10, 65, 140, 148, 215

électrolyse 18, 19

électrum 79, 215

Empire State Building 106

en paillettes 167, 168

encre ferro-gallique 42, 43

ÉNH (électrode normale à hydrogène) 25

enrichissement superficiel 147, 215

EP Cooper (cuivre plaqué argent) 64, 147, 213

EP Lead (plomb plaqué d'argent) 131, 147, 220

EPBN (métal anglais plaqué argent) 147, 218

EPNS (maillechort plaqué argent) 63, 147, 218

éponge de fer 123

équation de Nernst 22, 25, 26, 28, 215, 220

Erftwek 54

ériochalcite 66, 71
voir aussi chlorure de cuivre(II) dihydraté

Éros 47

ÉSH (électrode standard à hydrogène) 22, 25, 26, 27, 28, 31, 32

ÉSM (électrode au mercure/sulfate mercureux saturée) 30

essai de dépistage des composés sulfureux réduits 43

essai de dépistage des ions chlorure 44

essai Oddy 43

essai ponctuel 15, 16, 17, 18, 19, 39

essais de corrosion accélérée 43

étain blanc 155, 209, 219

étain gris 155, 209

étamage au feu 159, 215

étamage au mercure 159, 215

état actif 32, 24, 26, 27, 215
voir aussi zone de corrosion

état d'immunité 216
voir aussi zone d'immunité

état métallurgique 48, 49, 215

état passif 32, 216
voir aussi zone de passivation

éthanoate de cuivre monohydraté 68
voir aussi acétate de cuivre(II) monohydraté

éthanoate de nickel
voir acétate de nickel(II) tétrahydraté

éthanoate de plomb
voir acétate de plomb

éthanoate de zinc 170

exfoliation 53, 89, 162, 216

exsudation 14, 41, 64, 93, 117, 118, 160, 216

exsudation d'étain 64, 160, 216

fayalite 98, 99, 110
voir aussi silicate de fer(II)

fer argenté (*aussi appelé* fer plaqué d'argent) 109

fer cadmié 109

fer chromé 33, 109

fer corroyé (fer forgé) 16, 91, 99, 100, 103, 105, 112, 118, 122, 123, 124, 216

fer cuivré 64, 109

fer des tourbières 98, 218

fer étamé 109, 130, 156, 160, 161, 162, 163

fer galvanisé 11, 96, 110, 119, 168, 172
voir aussi acier galvanisé

fer plaqué d'aluminium 32, 50

fer plaqué d'argent (*aussi appelé* fer argenté) 33

fer plaqué de nickel 95, 140

fer terne 109, 130, 216

ferrite 16, 101, 103, 104, 107, 216

ferrite α 97, 103, 104, 106

ferrite δ 103

ferrotype 101, 216

feuille d'argent 83, 109, 146, 147, 153, 210, 219

feuille d'or 9, 79, 82, 83, 84, 85, 214

fluage 127, 135, 165, 167, 216

fluorescence des rayons X 16

flux 41, 61, 99, 124, 125, 129, 130, 160, 216

fonte 15, 31, 35, 37, 97, 99, 100, 105, 107, 108, 112, 120, 122, 123, 124, 125, 212, 216, 217

fonte à graphite sphéroïdal 108

fonte blanche 108, 216

fonte brute 100, 123, 124, 125

fonte grise 35, 108, 120, 217

fonte malléable 108

formiate de nickel(II) dihydraté (*aussi appelé* méthanoate de nickel) 141

formiate de plomb 94, 131, 132, 133, 134

formiate de plomb(II) (*aussi appelé* méthanoate de plomb) 131, 132, 133, 134

formiate de sodium 51

formiate de zinc(II) hydraté 168, 169, 170

four Martin 124

fragilisation 152

Frigiline 42

galène 5, 127, 128, 131, 143, 149, 217
voir aussi sulfure de plomb(II)

Galfan 50, 108, 168

Galvalume 50, 108, 168

galvanisation 167, 169, 217

galvanisation à chaud 167, 169

galvanoplastie 10, 65

gangue 98, 99, 125, 217

geerite 66, 70
voir aussi sulfure de cuivre(I,II)

georgéite 66, 71
voir aussi carbonate et hydroxyde de cuivre(II)

gerhardtite 66, 67
voir aussi hydroxyde et nitrate de cuivre(II)

gibbsite 5, 47, 50, 51
voir aussi hydroxyde d'aluminium(III)

glycérine 75

glycérol alcalin 75

goethite 98, 100, 110, 111, 114, 116, 117, 218, 221
voir aussi hydroxyde et oxyde de fer(III)

goslarite 169, 172
voir aussi sulfate de zinc(II) heptahydraté

graphite 10, 23, 31, 35, 102, 103, 104, 108, 120, 127, 209, 217

graphitisation 35, 120, 217

greigite 110, 116
voir aussi sulfure de fer(II,III)

gris de plomb 128, 217

guildite 66, 72
voir aussi hydroxyde et sulfate de cuivre(II) et de fer(III) tétrahydraté

gunningite 41

gypse 69

Hastelloy 137, 138, 140

haut fourneau 123, 125, 156

heazlewoodite 137, 141
voir aussi sulfure de nickel

hématite 5, 98, 100, 101, 110, 116, 221
voir aussi oxyde de fer(III)

hémimorphite 165, 169
voir aussi hydroxyde et silicate de zinc(II) monohydraté

herzenbergite 161
voir aussi sulfure d'étain(II)

hexaédrite 97

huile de lin 40

hydrargillite 50
voir aussi hydroxyde d'aluminium(III)

hydrocérusite 128, 131, 132, 133, 134, 135, 211
voir aussi carbonate et hydroxyde de plomb(II)

hydrogénosulfite de sodium 111

hydroromarchite 156, 161
voir aussi hydroxyde et oxyde d'étain(II)

hydroxyde d'aluminium(III) 50, 51, 52
voir aussi bayerite, gibbsite

hydroxyde d'ammonium 18, 148, 151

hydroxyde d'étain(IV) et de magnésium 161
voir aussi schoenfliesite

hydroxyde de cuivre(II) 66, 72
voir aussi spertiniite

hydroxyde de nickel(II) 141
voir aussi théophrasite

hydroxyde de sodium 18, 50, 75

hydroxyde de zinc(II) 169, 170, 171, 172, 220

hydroxyde et nitrate de cuivre(II) 66, 67
voir aussi gerhardtite

hydroxyde et oxyde d'aluminium(III) 50, 51, 52
voir aussi boehmite

hydroxyde et oxyde d'étain(II) 161
voir aussi hydroromarchite

hydroxyde et oxyde de fer(III) 14, 37, 100, 101, 110, 111, 114, 115, 116, 117, 119, 221
voir aussi akaganéite, goethite, lépidocrocite, oxyhydroxyde de fer

hydroxyde et phosphate de cuivre(II) 66
voir aussi libethénite

hydroxyde et silicate de zinc(II) monohydraté 169
voir aussi hémimorphite

hydroxyde et sulfate de cuivre(II) 65, 66, 67, 151
voir aussi anglérite, brochantite

hydroxyde et sulfate de cuivre(II) et de fer(III) tétrahydraté 66
voir aussi guildite

hydroxyde et sulfate de cuivre(II) monohydraté 66
voir aussi posnjakite

hydroxyde et sulfate de fer(III) dihydraté 110
voir aussi butlerite

hydroxyde et sulfate de fer(III) et de potassium 110
voir aussi jarosite

hydroxyde et sulfate de fer(III) et de sodium 110
voir aussi natrojarosite

hydroxyde et sulfate de nickel(II) hydraté 141

hydrozincite 165, 169, 170
voir aussi carbonate et hydroxyde de zinc(II)

hygroscopique 41, 69, 75, 113, 114, 117, 118, 170

ICP/AES (spectroscopie d'émission atomique avec source à plasma générée par couplage inductif) 17

immersion à chaud 10, 11, 50, 60, 64, 130, 160, 161, 217

Inconel 137, 138, 140

anti-ternissant 39, 151

inhibiteur de corrosion volatil 39

inhibiteur en phase vapeur 39

iodure d'argent 143, 144

ion ammonium 41, 75, 113, 170

iridescente 54, 104, 219

Iridite 54

iridium 79, 218

IRTF (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) 17

ivoire artificiel 39, 42

jalpaite 149
voir aussi sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)

jarosite 110, 114, 118
voir aussi hydroxyde et sulfate de fer(III) et de potassium

jaune de Mars 101

jaune de plomb 128, 217

kamacite 97

karat (*aussi appelé* carat) 81

L'Anse-aux-Meadows 6, 16, 98

laine d'acier 78, 122

laitier 16, 98, 99, 105, 123, 124, 125, 216, 217

laiton 90/10 58

laiton amirauté 59

laiton corroyé 58

laiton coulé 59, 60

laiton d'emboutissage 58, 59

laiton de couleur dorée 58, 59

laiton jaune 31, 58, 59, 77

laiton naval 31, 59, 77

laiton pour bijouterie 58

laiton rouge 31, 58, 59

lanoline 40

laurionite 131, 135
voir aussi chlorure et hydroxyde de plomb(II)

lépidocrocite 92, 110, 111, 113, 114, 116, 117
voir aussi hydroxyde et oxyde de fer(III)

Les Forges du Saint-Maurice 98

lettres grecques 46

libethénite 66, 72
voir aussi hydroxyde et phosphate de cuivre(II)

linoléate de plomb 128

linotype (métal utilisé) 128

lion passant 81, 144

litharge 131, 132, 134, 135, 217
voir aussi oxyde de plomb(II)

lithopone 135

lixiviation sélective 35, 76, 77, 120, 215, 217

Loi sur le poinçonnage des métaux précieux 81, 85, 145

mackinawite 110, 116
voir aussi sulfure de fer(II)

maghémite 101, 110
voir aussi oxyde de fer(III)

magnétite 15, 19, 23, 97, 98, 101, 110, 111, 112, 114, 115, 116, 119, 220
voir aussi oxyde de fer(II,III)

maillechort 62, 63, 138, 140, 142, 146, 147, 217, 218

maillechort chromé 63, 218

malachite 55, 66, 70, 71
voir aussi carbonate et hydroxyde de cuivre(II)

maladie de la pyrite 118

maladie du bronze 14, 41, 71, 72, 73, 74, 75, 90, 91,153, 218

maladie du plomb 132

Marc-Aurèle 63, 83

martensite 104, 218

martensite revenue 104

massicot 128, 131, 132, 134, 135, 217
voir aussi oxyde de plomb(II)

matériau à aimantation permanente 139

Mazak 167

mckinstryite 149
voir aussi sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)

mélanterite 110, 118
voir aussi sulfate de fer(II) heptahydraté

métal anglais 147, 156, 157, 158, 218

métal anglais plaqué argent 147, 218

métal antifriction 159

métal Bidri 211, 167

métal de cloche 62

métal Muntz 58, 59

métal pour robinetterie 60

métal spéculaire 56, 62, 218

métal terne 130.

métallisation au pistolet 167, 169

métallographie 16

météorite 6, 97, 99, 117, 137, 139

méthanoate de nickel
voir formiate de nickel(II) dihydraté

méthanoate de plomb
voir formiate de plomb

méthanoate de zinc 170

méthode au creuset 124

méthodes d'analyse 15

microstructure 7, 16, 98, 104, 108, 152, 159

millérite 137, 141
voir aussi sulfure de nickel(II)

minium 128, 131, 220
voir aussi oxyde de plomb(II,IV)

miroir 10, 56, 62, 148, 159

miroir à l'amalgame d'étain 159

Monel 15, 138, 139, 218

Monel 400 138, 139, 142

Monel K500 139

moulage sous pression 128, 158, 166

nantokite 65, 66, 70, 71, 73, 74, 91, 218
voir aussi chlorure de cuivre(I)

natif 5, 6, 26, 55, 79, 97, 127, 143, 218

natrojarosite 110, 114, 118
voir aussi hydroxyde et sulfate de fer(III) et de sodium

natron 66, 74
voir aussi carbonate de sodium décahydraté

néoprène 41, 68

neusilber 63

nickelbischofite 141
voir aussi chlorure de nickel(II) hexahydraté

niel 149, 218

nitrate de cellulose 42, 101, 113, 170

nitrate de cuivre 42, 67

nitrate de cuivre basique 67
voir aussi hydroxyde et nitrate de cuivre(II)

nitrate de fer(III) 42, 113

nitrate de nickel(II) hexahydraté 141

nitrate de zinc 42

nitrocellulose 42

noircissage 111

noms des minéraux, prononciation 45

obélisque de Washington 47

ocre jaune 100, 221

ocre rouge 100

octaédrite 97

oléate de plomb 128

or à couronne 81

or blanc 79, 80, 91, 218

or de Mannheim 59

or des fous (pyrite) 116, 218

or jaune 80, 91, 219

or laminé 84, 85, 219

or mussif 156, 219

or placérien 79

or rouge 80, 91, 219

or vert 11, 80, 219

osmium 79, 218

ottemannite 161
voir aussi sulfure d'étain(II,IV)

oxyde d'aluminium(III) 27, 47, 50, 51, 61, 98, 210, 217
voir aussi alumine

oxyde d'azote 42, 113, 170

oxyde d'étain 162, 163

oxyde d'étain(II) 161, 162, 163
voir aussi romarchite

oxyde d'étain(IV) 161, 162, 163
voir aussi cassitérite

oxyde de cuivre(I) 55, 66, 69, 221
voir aussi cuprite

oxyde de cuivre(II) 66
voir aussi ténorite

oxyde de fer 6, 17, 98, 99, 100, 101, 110, 111, 116, 119, 122, 123, 124, 125, 216, 221

oxyde de fer(II) 110, 123
voir aussi wüstite

oxyde de fer(II,III) 110
voir aussi magnétite

oxyde de fer(III) 110, 111
voir aussi hématite, maghémite

oxyde de nickel(II) 141
voir aussi bunsenite

oxyde de plomb(II) 131, 132, 134
voir aussi litharge, massicot

oxyde de plomb(II,IV) 131
voir aussi minium

oxyde de plomb(IV) 131
voir aussi plattnérite

oxyde de zinc(II) 165, 166, 169, 171, 220
voir aussi zincite

oxyhydroxyde de fer 110
voir aussi hydroxyde et oxyde de fer(III)

packfong 63

palladium 79, 80, 218

paratacamite 66, 67, 69, 70, 71, 73, 74
voir aussi chlorure et hydroxyde de cuivre(II)

patine 13, 21, 56, 63, 64, 65, 67, 71, 73, 74, 85, 106, 109, 111, 132, 142, 148, 149, 166, 170, 209, 219

patine artificielle 21, 64, 65, 67, 219

patine naturelle 21, 219

peinture 12, 13, 14, 16, 17, 39, 40, 41, 54, 55, 68, 78, 114, 115, 119, 121, 127, 128, 132, 133, 136, 149, 166, 167, 168, 169, 171, 213, 216, 219

peinture riche en zinc 169, 219

pentlandite 5, 137, 141
voir aussi sulfure de fer et de nickel

perlite 100, 104, 108, 209, 219

peste de l'étain 155, 219

pétrovskaïte 85
voir aussi sulfure d'argent(I) et d'or(I)

phase intermédiaire 7, 8, 114

phosgénite 131, 135
voir aussi carbonate et chlorure de plomb(II)

phosphate de fer(II) octahydraté 110
voir aussi vivianite

phosphate de fer(III) dihydraté 110
voir aussi strengite

photographie 92, 101, 119, 134, 143, 144, 145, 151, 213, 216, 220
voir aussi cliché

pièce de monnaie 55, 56, 57, 62, 79, 95, 127, 137, 138, 139, 143, 146, 148, 149, 165, 170, 222

pierre philosophale 79

pile à concentration d'oxygène 34, 35, 54, 163

Pinchbeck 59

placage à la française 146, 219

placage par brasage 64, 109, 146, 219

plaqué de Sheffield 147, 219

plastifiant 42, 68

platine 11, 25, 26, 30, 31, 32, 67, 79, 101, 102, 218, 220, 221

platinotype 101, 220

plattnérite 131
voir aussi oxyde de plomb(IV)

plomb argenté (*aussi appelé* plomb plaqué d'argent) 130

plomb doré 130

plomb plaqué d'argent (*aussi appelé* plomb argenté) 131, 147, 220

plombagine 127

plumbonacrite 131, 132, 133
voir aussi carbonate, hydroxyde et oxyde de plomb(II)

poinçon 81, 82, 144, 145, 157

poinçon de communauté 81, 145

poinçon de date 81, 144, 145

poinçon de titre 81, 144

poinçon du maître, du fabricant 81, 144, 145

polissage électrolytique 11, 220

poly(chlorure de vinyle) 41, 42, 68

poly(chlorure de vinylidène) 41

polychloroprène 41, 68

posnjakite 66, 68, 70
voir aussi hydroxyde et sulfate de cuivre(II) monohydraté

potentiel d'électrode 21, 22, 25, 28, 31, 32, 53, 209, 214, 215, 218, 220, 221

potentiel d'équilibre 22, 25, 26, 27, 28, 29, 220

potentiel d'équilibre standard 22, 25, 220, 221

potentiel de corrosion 22, 29, 30, 220

potentiel de réduction à l'équilibre dans des conditions standard 24, 25

pourcentage atomique 45, 46

pourcentage massique 45, 46, 80, 81, 82, 139

pourpre de Cassius 156

pourriture du plomb 132

poussière de plomb 136

procédé au trempé 11

procédé Bower-Barff 112, 119, 220

procédé d'oxygénation 124

procédé de Bessemer 124

procédé de Hall-Héroult 47

propriétés magnétiques 5, 15, 138, 139

puddlage 123

Pylumin 54

pyrite 66, 98, 110, 116, 117, 218
voir aussi sulfure de fer(II)

pyromorphite 131, 135
voir aussi chlorure et phosphate de plomb(II)

pyrrhotite 110
voir aussi sulfure de fer(II)

radicaux libres 42, 43

réaction de Fenton 43

réduction directe 122, 123

réduction indirecte 122, 123

réduction indirecte (affinage) 123

réduction indirecte (puddlage) 123

réflectivité 11

réseau 7, 10

retgersite 141
voir aussi sulfate de nickel(II) hexahydraté

revenu 100, 104, 107

revenu de l'acier 104

revêtement par conversion 10, 11, 148

revêtement par conversion chimique 10, 148

revêtement riche en zinc 167

révolution industrielle 6, 124, 125

rhodium 79, 147, 218

romarchite 156, 161
voir aussi oxyde d'étain(II)

rouge de Mars 101

rouge de plomb 128, 220

rouille blanche 171, 220

rouille verte 111, 220

rousseurs 42

rozénite 110, 114, 118
voir aussi sulfate de fer(II) tetrahydraté

ruthénium 79, 218

sampléite 66, 72
voir aussi chlorure et phosphate de calcium, de cuivre(II) et de sodium pentahydraté

savon de cuivre 40, 75

savon de plomb 128, 136

savon de zinc 40, 75, 166, 171

savon métallique 17, 40, 136, 171, 221

schoenfliesite 161, 163
voir aussi hydroxyde d'étain(IV) et de magnésium

scotlandite 131
voir aussi sulfite de plomb(II)

sculpture de zinc 64, 166, 172

sel de déglaçage 41, 51, 70, 71, 74, 120, 152

sel de Rochelle alcalin 75

série électrochimique 22, 25, 221

série galvanique 31, 32, 77, 142, 209, 218, 221

sesquicarbonate de sodium 74, 75

shakudo 56, 63, 221

shérardisation 167, 169, 221

shibuichi 56, 63, 221

siccatif 128

sidérite 97, 98, 110, 221
voir aussi carbonate de fer(II), météorite

sidérotyl 110, 118
voir aussi sulfate de fer(II) pentahydraté

sienne brûlée 100, 221

sienne naturelle 100, 221

silicate de fer(II) 98, 99, 110, 123
voir aussi fayalite

similor 59

simonkolléite 169
voir aussi chlorure et hydroxyde de zinc(II) monohydraté

smithsonite 5, 165, 169, 170

soie chargée 42

solution de nickel pour dépôt autocatalytique 10

soufre élémentaire 40, 67, 72, 114, 116, 149, 221

soufre en fusion 114

soufre réduit 44, 68, 86, 221

spectroscopie d'émission atomique avec source à plasma générée par couplage inductif (ICP/AES) 17

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 17

spécularite 110

spertiniite 65, 66, 72
voir aussi hydroxyde de cuivre(II)

sphalérite 165, 169
voir aussi sulfure de zinc(II)

Statue de la Liberté 55, 63, 77, 83, 118, 121, 124

stéarate de plomb 128

strengite 110, 117
voir aussi phosphate de fer(III) dihydraté

stroméyérite 149
voir aussi sulfure d'argent(I) et de cuivre(I)

structure de Widmanstätten 97

structure ordonnée 7, 8, 9, 82, 210

sueur 41, 68, 113, 151, 170

sulfate d'ammonium 36, 41, 67, 68

sulfate d'ammonium et de zinc hydraté 41

sulfate de baryum 165

sulfate de cuivre 63, 67, 68, 70, 72, 78

sulfate de cuivre basique 67
voir aussi hydroxyde et sulfate de cuivre(II)

sulfate de cuivre(II) pentahydraté 66
voir aussi chalcanthite

sulfate de fer 114, 117, 118

sulfate de fer(II) heptahydraté 110
voir aussi mélanterite

sulfate de fer(II) pentahydraté 110
voir aussi sidérotyl

sulfate de fer(II) tetrahydraté 110
voir aussi rozénite

sulfate de nickel(II) hexahydraté 141
voir aussi retgersite

sulfate de plomb(II) 131, 132, 134, 135, 136
voir aussi anglésite

sulfate de zinc(II) heptahydraté 168, 169, 171
voir aussi goslarite

sulfite de plomb(II) 131, 134
voir aussi scotlandite

sulfure d'ammonium 67, 150

sulfure d'argent et d'or 86

sulfure d'argent(I) 27, 40, 86, 148, 149, 150, 151, 152, 218, 222
voir aussi acanthite, argentite

sulfure d'argent(I) et d'or(I) 86, 149
voir aussi pétrovskaïte, uytenbogaardtite

sulfure d'argent(I) et de cuivre(I) 149
voir aussi jalpaite, mckinstryite, stroméyérite

sulfure d'étain 13, 156, 161, 163, 219

sulfure d'étain(II) 161
voir aussi herzenbergite

sulfure d'étain(II,IV) 161
voir aussi ottemannite

sulfure d'étain(IV) 156, 161, 219
voir aussi berndtite

sulfure d'hydrogène 36, 40, 43, 67, 70, 72, 86, 149, 150, 152, 161, 221

sulfure de baryum 149

sulfure de carbonyle 40, 43, 67, 86, 149, 150, 221

sulfure de cuivre 13, 17, 27, 67, 68, 70, 72, 86, 149, 218

sulfure de cuivre(I) 66, 149
voir aussi chalcocite

sulfure de cuivre(I,II) 66, 149
voir aussi covellite, digénite, djurléite, geerite

sulfure de cuivre et de fer(II) 66
voir aussi bornite, chalcopyrite

sulfure de fer 13, 116, 117

sulfure de fer(II) 66, 110
voir aussi mackinawite, pyrite, pyrrhotite

sulfure de fer(II,III) 110
voir aussi greigite

sulfure de fer et de nickel 141
voir aussi pentlandite

sulfure de nickel 137, 141
voir aussi heazlewoodite

sulfure de nickel(II) 141
voir aussi millérite

sulfure de plomb(II) 131, 135, 143, 149, 217, 218
voir aussi galène

sulfure de potassium 67, 85, 149

sulfure de sodium 67, 70

sulfure de zinc(II) 165, 169
voir aussi sphalérite

syndrome du vinaigre 39

système de numérotation unifiée 12

système duplex 168

tache blanche 220

tache brune 152

tache d'eau 78

tache d'entreposage 78

tache d'humidité 54

tache jaune 42, 163

taénite 97

tanin 43, 112, 113

tartrate de potassium et de sodium 75

teinte de polarisation 67, 69, 78, 104, 150

ténorite 65, 66
voir aussi oxyde de cuivre(II)

terminologie de la corrosion 21

terne 64, 109, 129, 130, 216, 221

ternissure 33, 39, 40, 41, 62, 67, 68, 85, 86, 95, 143, 149, 150, 151, 152, 170, 221, 222

terre d'ombre 100

terre jaune 100, 221

terre rouge 100, 221

terres (pigments) 100, 221

tête de léopard 81, 144

théophrastite 141
voir aussi hydroxyde de nickel(II)

thio-urée 85, 150, 152

thiosulfate d'ammonium 143, 150

thiosulfate de sodium 143, 144

titrage (titre) 81, 82,

toiture 47, 48, 50, 56, 69, 108, 110, 127, 130, 134, 135, 156, 162, 165, 167, 171

toiture de cuivre 69

tombac 59

tourbière 29, 98, 135, 218

traces de doigts 41, 68, 113, 151

traitement au phosphate 114, 115

tsuba 56

tumbaga 79, 84, 222

tuyau d'orgue 158, 162

tuyaux en Tygon 41, 68

uytenbogaardtite 85, 149
voir aussi sulfure d'argent(I) et d'or(I)

vapeurs de plomb 136

vermeil 84, 222

vernis 101, 216

vernis-laque 14, 150, 151

Versailles 130

vert-de-gris 55, 67, 68, 78, 222

vert-de-gris basique 55, 68
voir aussi acétate et hydroxyde de cuivre(II) pentahydraté

vert-de-gris neutre 55, 67, 68
voir aussi acétate de cuivre(II) monohydraté

vinaigre 39, 132, 134

virage 149, 222

vitesse de corrosion 29, 31, 32, 35, 36, 37, 52, 53, 69, 76, 77, 120, 131, 132, 134, 135, 136, 170, 171, 172, 216

vivianite 110, 116, 117
voir aussi phosphate de fer(II) octahydraté

vulcanite 41, 75

wurtzite 165

wüstite 110, 112, 119
voir aussi oxyde de fer(II)

Zamak 167

zinc cuivré 64

Zincalume 50, 108

zincite 169
voir aussi oxyde de zinc(II)

zone d'immunité 26, 27, 28

zone de corrosion 24, 26, 27

zone de passivation 26, 27

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE NEUF MÉTAUX COMMUNS

Numéro d'oxydation principal	Masse atomique ($g\ mol^{-1}$)	Densité à 20 °C ($g\ cm^{-3}$)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Coefficient de dilatation linéique ($°C^{-1}$)	Intervalle UNS pour les alliages
Al^{3+} (aluminique)	26,98	2,70	660	2519	$23,1 \times 10^{-6}$	A00001–A99999
Cu^{1+} (cuivreux) Cu^{2+} (cuivrique)	63,55	8,96	1085	2562	$16,5 \times 10^{-6}$	C00001–C99999
Au^{1+} (aureux) Au^{3+} (aurique)	196,97	19,3	1064	2856	$14,2 \times 10^{-6}$	P00001–P00999
Fe^{2+} (ferreux) Fe^{3+} (ferrique)	55,85	7,87	1538	2861	$11,8 \times 10^{-6}$	nombreux, p. ex. séries F, G, J, S, T
Pb^{2+} (plombeux) Pb^{4+} (plombique)	207,19	11,35	327	1749	$28,9 \times 10^{-6}$	L50001–L59999
Ni^{2+} (nickeleux)	58,69	8,90	1455	2913	$13,4 \times 10^{-6}$	N00001–N99999
Ag^{1+} (argenteux)	107,87	10,5	962	2162	$18,9 \times 10^{-6}$	P07001–P07999
Sn^{2+}(stanneux) Sn^{4+}(stannique)	118,69	7,31	232	2602	$22,0 \times 10^{-6}$	L13001–L13999
Zn^{2+}(zincique)	65,39	7,13	420	907	$30,2 \times 10^{-6}$	Z00001–Z99999

ISBN 0-662-77743-3