



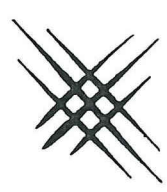
D-46

# L'ÉTAÏN

## DANS L'INDUSTRIE MODERNE

par Joël DARCEY

*Ingénieur civil des Mines, M. Sc.,  
Directeur du Centre d'information de l'Étain*



*(Extrait du journal « L'USINE NOUVELLE » N° de Printemps 1961)*

**CENTRE D'INFORMATION DE L'ÉTAÏN**  
35, rue du Rocher, PARIS (8<sup>e</sup>) - LABorde 26-41

# L'ÉTAIN

## DANS L'INDUSTRIE MODERNE

En dépit d'un tonnage mondial de production plutôt faible, variant autour de 160 000 t par an, les utilisations de l'étain sont d'un intérêt capital et ses applications industrielles extrêmement nombreuses et diversifiées.

L'étain est extrait de la cassitérite  $\text{SnO}_2$ , minéral que l'on trouve rarement en dépôts importants. Les mines d'étain les plus riches, fournissant au total près de 90 % de la production mondiale, sont situées en Malaisie, Indonésie, Bolivie, Congo, Thaïlande, Nigeria et Chine. Il est à remarquer que les centres producteurs sont éloignés des principaux centres de consommation qui sont les U.S.A., l'Angleterre, la France, l'Allemagne, le Japon et autres pays fortement industrialisés. L'exploitation récente d'une mine d'étain française à Saint-Renan, dans le Finistère, donne environ 400 kg d'étain contenu par jour, ce qui est loin de satisfaire nos besoins (12 000 t d'étain vierge par an).

L'étain est un des métaux les plus rares et en même temps l'un des plus indispensables à l'industrie moderne, mais il reste un métal « commun » car on le rencontre à tout moment dans notre vie quotidienne, ne serait-ce que dans la classique boîte de conserve en fer-blanc.

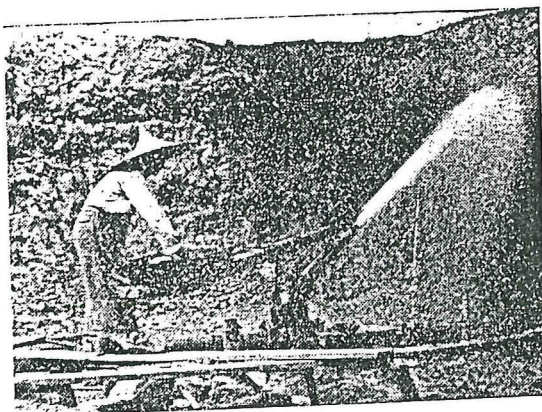
L'industrie du fer-blanc est, de loin, le plus gros utilisateur d'étain et l'industrie de la conserve est le plus grand consommateur de fer-blanc. En 1956, la production mondiale de fer-blanc avoisinait 7 500 000 t, consommant 65 700 t d'étain, ce qui a permis de fabriquer plus de 50 milliards de boîtes.

Les principaux autres débouchés de l'étain sont les soudures, les bronzes et les métaux antifriction, alors que plusieurs milliers de tonnes d'étain sont également utilisés dans l'étamage de fil et d'objets manufacturés, dans des alliages divers, tels qu'alliages fusibles et alliages d'imprimerie, dans des produits chimiques et

dans les demi-produits. Pour fixer un ordre de grandeur, nous donnons page suivante le tableau de consommation d'étain en France pour l'année 1959, avec répartition selon les catégories.

### L'étain

L'étain est habituellement vendu sous marques, qui indiquent soit l'origine du minéral, soit le nom ou la marque de fabrique du fondeur, ayant des caractéristiques individuelles en impuretés. Comme l'étain est le plus souvent utilisé allié à d'autres métaux, le choix de la marque est largement déterminé par la



Exploitation d'un gisement d'étain alluvionnaire. Attaque d'une falaise au « monitor ».

quantité d'impuretés que l'on peut tolérer dans le produit fini. Quand la teneur en étain du produit est élevée, comme dans les métaux antifriction ou les demi-produits d'étain, la teneur en impuretés doit être réduite au minimum. L'étain utilisé pour le fer-blanc et l'étamage d'articles à usage alimentaire doit être d'excellente qualité, le taux d'impuretés étant généralement fixé par les services de la Santé Publique.

Les utilisations essentielles de l'étain étaient, jusqu'à une époque récente, basées sur des connaissances acquises progressi-

vement par l'expérience. La recherche scientifique, menée depuis trente ans par l'Institut International de Recherches sur l'Étain, a permis d'améliorer les produits à base d'étain et les procédés qui l'utilisent, tout en ouvrant de nouveaux domaines d'application. Il faut souligner que l'étain est utilisé principalement pour des raisons techniques plus que pour des raisons esthétiques ou économiques.

On a pu trouver une relation définie entre les usages de l'étain établis par l'expérience et ses qualités physiques ou chimiques qui n'avaient pas été, jusqu'à présent, approfondies ni répandues dans le grand public. Le fait que l'étain soit utilisé en quantités très faibles comme revêtement sur boîtes de conserves, comme soudure dans un poste de télévision, comme garniture sur un palier de moteur, etc., fait que le technicien seul est conscient de l'utilisation de l'étain, ce que ne réalise pas le public, car l'étain pur ou faiblement allié ne se voit guère que dans la poterie d'étain, les tuyaux de pompes à bière, la feuille d'étain et certains tubes souples.

L'étain fond à 232° C, bout à 2 260° C et sa faible tension de vapeur est souvent utilisée en laboratoire. Il existe une variété allotropique à basse température, l'étain gris, qui peut amener sur l'étain très pur, soumis à des cycles à basse température (— 40° C), la « peste de l'étain ». Il suffit d'allier faiblement l'étain avec de l'antimoine, du bismuth ou du plomb pour pallier cet inconvénient.

L'étain a une belle couleur blanche et se ternit difficilement par suite de la formation, au contact de l'air, d'un film d'oxyde mince et résistant. L'étain est dissous par les acides forts et les bases, mais il n'est pas corrodé par les acides organiques. L'étain métal s'allie très facilement aux autres métaux et il n'est pas toxique.

Si ses caractéristiques mécaniques le rendent impropre à servir de matériau de construction, son absence de toxicité et sa bonne résistance à la corrosion par les acides organiques, les bases faibles et d'autres électrolytes, lui ont donné un vaste champ d'applications comme revê-

tement dans les industries alimentaires et dans la conservation des aliments. Une mince couche d'étain déposée sur l'acier ou le cuivre agit comme barrière chimique contre les réactions qui pourraient se produire avec le métal de base nu. Par exemple, le contact du cuivre entraîne une rapide détérioration du lait et des produits laitiers en catalysant certains processus d'oxydation, de rancissement, mais un bon étamage supprime cet inconvénient, d'où l'étamage courant de l'intérieur des casseroles, poêles et chaudrons en cuivre. Tout risque de toxicité est aussi éliminé.



Etamage de chaudrons en cuivre.

## Les revêtements d'étain à usage alimentaire

### Le fer-blanc

Nombreux sont les articles pour usage alimentaire qui sont étamés : boîtes de conserves, bidons à lait, moulins à légumes, passoires, moules, bacs, tuyaux, etc... Quelques microns d'étain alimentaire protègent un métal de base résistant : acier, cuivre ou laiton. Cette combinaison de qualités, caractéristique des utilisations de l'étain, permet de combiner les propriétés chimiques et la non-toxicité de l'étain avec la résistance mécanique du métal support. Les revêtements d'étain, obtenus par immersion dans le métal en fusion, sont connus et employés depuis l'antiquité, car ils sont faciles à réaliser. Cette facilité est alliée à un certain nombre de propriétés physiques du métal : le bas point de fusion, 232° C, permet d'avoir aisément de l'étain fondu. Cette basse température permet l'emploi d'un

## CONSOMMATION D'ETAIN EN FRANCE POUR 1959

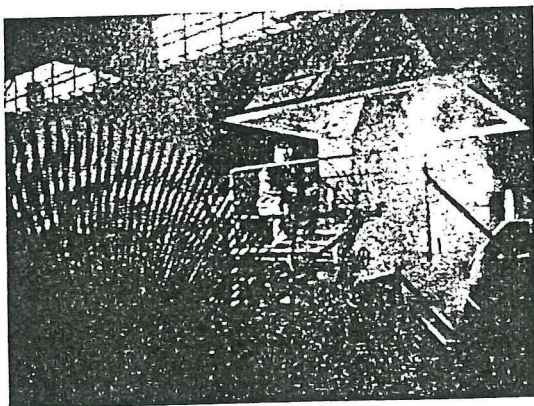
Statistiques de la Direction des Industries Mécaniques et Electriques  
avec application des coefficients O.E.C.E. sur livraisons.

A. — TRANSFORMATEURS	Sn contenu en tonnes	+ perte au feu		Sn consommé en tonnes
		%	Poids	
<b>a) Demi-produits :</b>				
Soudures filées (2 293 t) 40 % .....	917	4	38,7	955,7
Etamage fil de cuivre .....	198	1	2	200
Laminés bronze (1 025 t) 15 % .....	154	6	9,2	163,2
Etain laminé .....	116	1	1,1	117,1
Autres alliages .....	102	4	4	106
Feuilles minces .....	88	1	0,9	88,9
Pâtes, poudres à souder .....	58	4	2,3	60,3
Etain poudre Sn pur .....	47	1	0,5	47,5
Etain tuyaux .....	41	1	0,4	41,4
Fusibles .....	21	4	0,8	21,8
Tubes bronze (110 t) 15 % .....	17	6	1	18
Fils bronze P.T.T. (200 t) 2 % .....	4	6	0,2	4,2
Total .....	1.763		59,1	1.822,1
<b>b) Affineurs :</b>				
Soudure coulée (8 299 t) 30 % .....	2.388	4	100,7	2.488,7
Antifriction à haute teneur Sn (2 176 t)	1.850	4	74	1.924
Bronze à haute teneur Sn (11 000 t)	1.320	6	79,2	1.399,2
Bronze à faible teneur Sn (10 000 t)	700	6	42	742
Métaux d'imprimerie (6 412 t) 4 % ..	256	4	10,2	266,2
Antifriction à faible teneur Sn (242 t)	40	4	1,6	41,6
Total .....	6.554		307,7	6.861,7
<b>c) Articles métalliques :</b>				
Capsules .....	74	1	0,7	74,7
Tubes souples .....	51	1	0,5	51,5
	125		1,2	126,2
Total des transformations ..	8.442 T		368 T	8.810 t
<b>B. — UTILISATEURS DIRECTS</b>				
<b>a) Fonderie :</b>				
Bronze (pièces usinées) 2 000 t, 15 %				300
Antifriction (pièces usinées) .....				60
Poterie d'étain .....				40
Cloches .....				25
Compteurs .....				10
Comptoirs .....				10
Tuyaux d'orgues .....				5
Total .....				450 t
<b>b) Sidérurgie (livraison fer-blanc) :</b>				
Fer-blanc (à chaud) (France + Sarre				6.105
6 mois) (1,7 %) .....				595
Fer-blanc électro (France) 0,25 % ..				6.700 t
Total .....				
<b>c) Etamage :</b>				
Articles étamés divers .....				300
Feuillard et fils d'acier .....				40
Armement, arsenaux, divers .....				15
Total .....				355 t
<b>d) Chimie :</b>				
Chlorures, stannates (désétamage) ..				350
Oxydes .....				320
Phosphures .....				5
Total .....				765 t
Total des utilisations directes ..				8.180 t
Total général ..				16.990 t

matériel simple, évite la distorsion des pièces et facilite les opérations. L'étain liquide a de plus une grande fluidité qui provoque un écoulement rapide du métal liquide à la sortie du bain d'immersion et ne laisse sur l'objet (étamé) qu'une couche mince, brillante et uniforme. La propriété la plus importante est encore la réactivité chimique de l'étain liquide avec la surface des autres métaux, se traduisant par un mouillage facile et une forte adhérence sur toute surface préparée et exempte d'oxyde. Sans cela, le revêtement d'étain ne demeurerait pas sur la surface des objets étamés, mais se rassemblerait en gouttes à la sortie du bain.

Le comportement chimique de la couche d'étain sur l'acier explique la plus importante des applications alimentaires : la boîte de conserve en fer-blanc. Selon la nature du produit conservé, un ou plusieurs microns d'étain créent sur l'acier de base une barrière chimique. La surtension d'hydrogène élevée sur l'étain et le phénomène particulier de renversement de potentiel du couple étain-fer, qui rend l'étain anodique vis-à-vis de l'acier dans la boîte de conserve appertisée, sont des caractéristiques fondamentales, qui sont l'atout du fer-blanc dans l'industrie de la conserve.

Mais ce n'est pas là le seul rôle du revêtement d'étain : il protège également, dans de bonnes conditions de stockage, l'acier de l'humidité atmosphérique ; il agit comme lubrifiant dans certaines étapes de fabrication, telles que l'emboutissage ; il facilite les opérations de soudure et donne



Chantier d'étamage à chaud du fer-blanc.

enfin une surface d'aspect agréable, propre à l'impression et à la décoration par lithographie. Ces avantages combinés sont largement exploités dans l'emballage métallique.

La conservation des denrées très périssables n'est pas la seule application de l'étain. La combinaison de la rigidité de l'acier et des propriétés chimiques de l'étain, une fabrication rendue productive par la soudure, la possibilité d'obtenir des contenants attrayants, hermétiques, robustes et légers, ont fait adopter largement le fer-blanc pour toute une gamme de produits humides ou secs : lait en poudre, biscuits, cacao, café, peintures, vernis, produits pharmaceutiques, tabac, etc... A l'heure actuelle, un marché en plein développement est celui de la bière en boîte et des boissons gazeuses qui ont pris une extension énorme aux Etats-Unis et viennent au second rang pour la consommation des emballages métalliques, après l'industrie de la conserve. Le fer-blanc est aussi employé dans des produits manufacturés tels que châssis, boîtiers, tubes et pièces diverses.

La couche d'étain sur le fer-blanc est généralement inférieure à  $2,5 \mu$  d'épaisseur et elle est soumise à de très sévères spécifications d'uniformité, de continuité et d'aspect visuel. L'étain peut être appliqué sur la base d'acier après le « skin pass » par trois procédés : premièrement, par dépôt électrolytique dans des électrolytes aqueux : le revêtement est appliqué à la bande d'acier qui passe en continu dans une ligne ; en second lieu, on peut étamer à chaud des feuilles séparées de dimensions  $75 \times 75$  cm environ qui passent mécaniquement au travers d'un bain d'étain pur fondu ; enfin, le revêtement est parfois effectué par une technique d'étamage à chaud en continu où une bande d'acier continue mais relativement étroite passe au travers du bain d'étain fondu.

Les progrès technologiques qui ont le plus marqué l'industrie du fer-blanc sont le laminage continu à froid et l'introduction de l'étamage électrolytique.

A l'heure actuelle, 75 % environ de la production mondiale de fer-blanc est en

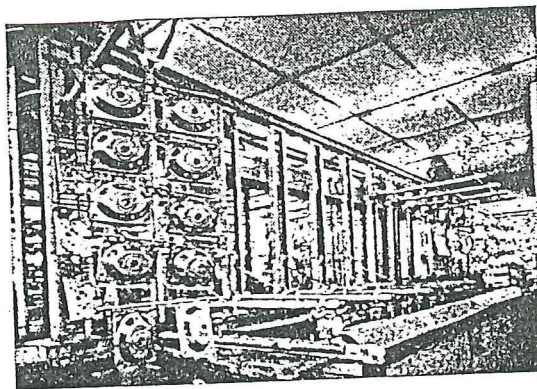
étamé électrolytique. L'avantage primordial du procédé électrolytique est de pouvoir traiter en continu, à très grande vitesse, des bobines (« coils »), ce qui s'harmonise avec le procédé de laminage à froid en continu. La deuxième caractéristique du procédé est de permettre le dépôt sur acier de couches d'étain contrôlées, très minces, qui tout en étant moins protectrices que les dépôts plus épais faits au trempé dans le métal fondu, sont convenablement adaptés et économiques dans leur domaine d'utilisation propre. Les progrès réalisés dans la mise au point de vernis protecteurs ont grandement favorisé l'essor du fer-blanc électrolytique.

### Revêtements soudables et anticorrosion

#### Les dépôts électrolytiques d'étain et d'alliages d'étain en électronique

L'utilisation traditionnelle de l'étamage au trempé n'était pas justifiée uniquement par des conditions d'hygiène alimentaire. L'excellente soudabilité des revêtements d'étain ou d'étain-plomb les a fait adopter depuis très longtemps pour le traitement de pièces destinées à être assemblées commodément. Chaque objet manufacturé comporte des pièces étamées.

Dans les industries électrique et électronique, où les risques de corrosion doivent être réduits au minimum, on cherche à obtenir des surfaces soudables sans flux corrosif et susceptibles de résister d'elles-mêmes à la corrosion. Les recherches et mises au point de telles surfaces ont été menées de façon continue dans les laboratoires du Conseil International de Recherches sur l'Étain, portant sur les techniques suivantes : bains d'étamage électrolytique classiques au stannate de sodium et au sulfate stanneux, dépôts électrolytiques d'alliages d'étain, en plein développement à l'heure actuelle, dépôts électrolytiques d'étain brillant ne demandant pas d'opération de polissage longue et coûteuse. Le choix des surfaces est très important pour obtenir une soudure de toute sécurité : la soudabilité doit être maximale pour un alliage de soudure et un flux donnés.



Ligne continue d'étamage électrolytique pour châssis radio.

Les facteurs essentiels de la soudabilité sont les suivants :

- a) le type de surface ou de revêtement,
- b) l'épaisseur, l'adhérence et la porosité du dépôt,
- c) la nature du métal de base ou de la sous-couche éventuelle,
- d) les conditions de stockage : température, humidité, contamination atmosphérique.

Dans l'industrie électronique, où les flux à base de résine sont généralement seuls autorisés, on voit beaucoup de dépôts d'or. L'or est certainement excellent du point de vue soudabilité car, métal noble, il n'est pas oxydé pendant le stockage et permet de conserver longtemps en bon état des pièces détachées dont la rotation en stockage est lente. Cependant, le coût de la dorure est prohibitif et de fortes épaisseurs sont nécessaires pour la résistance au brouillard salin.

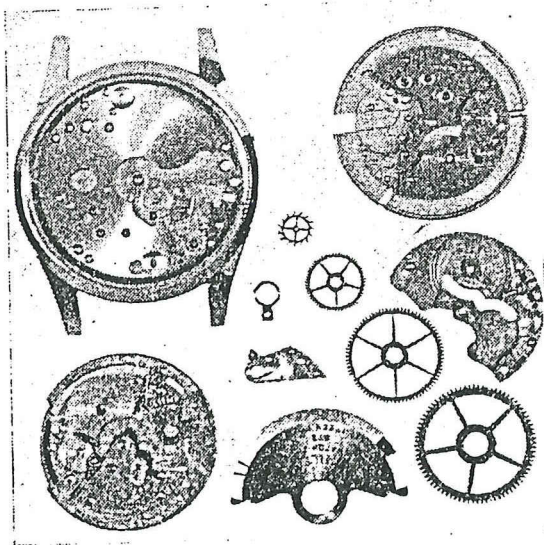
L'argent fraîchement déposé est également d'une bonne soudabilité, mais il se ternit par sulfuration au stockage.

Le cadmium donne une bonne résistance à la corrosion marine, mais il est difficile à souder.

C'est donc vers l'étain et les alliages d'étain que l'attention se porte tout naturellement ; leur emploi est très répandu et se développera encore : les dépôts à chaud ou par électrolyse d'étain et d'étain-plomb, en épaisseurs de l'ordre de 7 à 8 microns, gardent une excellente soudabilité au cours du stockage, même sur des pièces en zinc ou laiton. Sur laiton, l'épaisseur d'étain doit être suffisante pour évi-

ter la diffusion du zinc vers la surface, donnant naissance, en présence d'humidité, à une croûte réfractaire. Une sous-couche électrolytique de nickel ou de cuivre empêche cette diffusion.

Les dépôts électrolytiques d'alliages d'étain offrent simultanément une bonne soudabilité et des propriétés de résistance à la corrosion extrêmement intéressantes. Un essai récent a montré qu'un dépôt, d'épaisseur inférieure à 1 micron, d'alliage étain-cuivre, 55 % Cu, 45 % Sn, sur alliage



Pièces d'horlogerie suisse traitées à l'étain-nickel.

cuvreux, a résisté 1500 heures à l'essai au brouillard salin marine, sans donner de trace de corrosion. L'aspect de ce dépôt est semblable à celui de l'argent. Il ne se ternit pas après des années d'exposition aux intempéries, et le pouvoir de pénétration ou pouvoir couvrant du bain est remarquable.

L'alliage étain-nickel, 65 % Sn, 35 % Ni, a des propriétés analogues et présente l'avantage d'être stable jusqu'à une température de 500° C. La conductivité haute fréquence de ces alliages est comparable à celle du laiton. Ces alliages ne sont pas marqués par les traces de doigts et possèdent une dureté élevée, jointe à des propriétés antifriction souvent utiles. Dans leur application, ils ont pu détrôner l'argenture-dorure et l'argenture-rhodiage. Quelques exemples : contacts électriques, fiches, relais, guides d'ondes, châssis, boî-

tiers, etc... Leur aspect décoratif les a fait également appliquer à des objets d'usage courant tels que plats, couverts, instruments à dessin, poids de précision, cafetières, lampes, pièces de montres (en raison des qualités antifriction nécessaires aux rouages et dentures), etc...

L'étain-zinc, supérieur à la fois au zinc et à l'étain, soudable, est le revêtement idéal pour les boulons et écrous en acier, employés dans les structures en aluminium. Il évite la corrosion galvanique de l'aluminium qui est très rapide en présence d'acier nu. Un dépôt étain-zinc élimine également la corrosion galvanique dans les raccords cuivre-aluminium en raison de sa position intermédiaire dans la série électrochimique. L'étain-zinc est utilisé en aéronautique dans des cas spécifiques de corrosion en présence d'huile.

On se sert de l'étain-cadmium pour la protection sous faible épaisseur de l'acier en atmosphère marine et dans le cas de pièces sujettes à vibrations.

En règle générale, les dépôts par électrolyse permettent de préparer pour la soudure des pièces qui seraient déformées par immersion dans le métal fondu.

Les dépôts de bronze à 12 % d'étain environ sont une bonne sous-couche pour le chrome et leur aspect doré est exploité dans des articles de fantaisie et la maroquinerie.

Tous ces bains d'alliages sont facilement menés par un technicien averti des méthodes correctes d'analyse des bains.

C'est ainsi que les recherches menées pendant ces dernières années ont mis à la disposition de l'industrie des méthodes perfectionnées de galvanoplastie pour l'étain et ses alliages : il est maintenant possible de réunir des qualités de soudabilité, de résistance à la corrosion et un aspect décoratif.

#### Les soudures

Par l'importance du tonnage consommé, les soudures viennent au second rang d'utilisation de l'étain.

Les soudures tendres à l'étain ont leur place dans un grand nombre d'industries, mais la plus forte consommation est pour



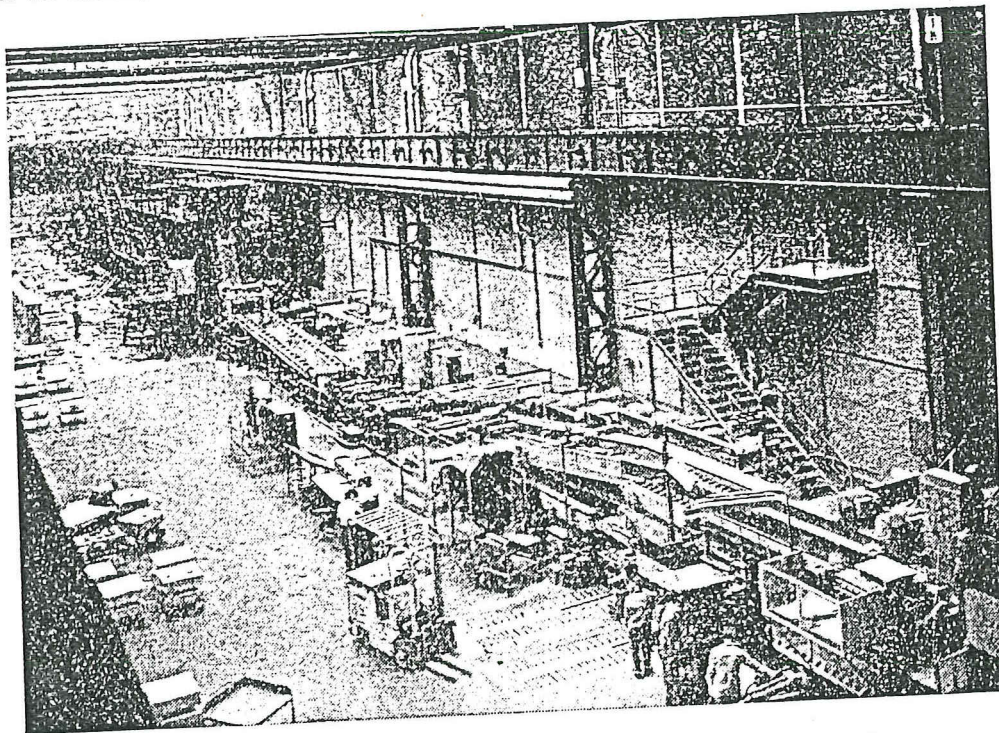
la fabrication de boîtes en fer-blanc dans l'industrie de la conserve et pour les industries électriques, radio-télévision, calculateurs et radars. Dans tous ces domaines, il faut assembler des pièces métalliques sans les endommager, donc à basse température.

La grande réactivité de l'étain liquide avec la surface propre des autres métaux, à une température très inférieure à leur point de fusion, est un caractère très spé-

— en électronique : la soudure 60 % Sn-40 % Pb, proche de l'eutectique, qui est très fluide et remplit parfaitement les joints par capillarité ;

— pour le fabricant de boîtes : la soudure renfermant de 40 à 50 % d'étain ;

— en plomberie, on prend de la soudure à 30 % d'étain, dont l'intervalle pâteux (solidus-liquidus) est grand, ce qui permet le façonnage des joints roulés sur les tuyaux de plomb.



SOLLAC - Usine d'Ebange - Ligne d'étamage électrolytique n° 2.

cifique que ne possèdent pas la plupart des autres métaux, mis à part l'indium et le gallium. Le plomb fondu ne mouille pas facilement les métaux, mais il est un constituant utile des soldures à l'étain car il abaisse le point de fusion jusqu'à 183° C pour l'eutectique (63 % Sn-37 % Pb) et permet d'obtenir une soudure moins chère.

Les soldures n'ont guère changé depuis l'Antiquité car Pline mentionnait la possibilité de solidariser le cuivre et le fer avec un alliage de deux parties d'étain et une partie de plomb.

Les soldures tendres les plus courantes sont :

Pendant la guerre, le manque d'étain en provenance du sud-est asiatique a suscité, par mesure d'économie, l'emploi accru de soudure à basse teneur en étain. Dès la fin de la guerre, les soldures à haute teneur ont cependant repris leur place prépondérante. Avec de faibles teneurs en étain, toute production est plus lente et moins sûre ; la baisse de productivité et la nécessité d'un contrôle renforcé des joints soudés ne sont pas compensés par l'économie faite sur le métal.

Si les soldures elles-mêmes ont peu changé, la technique du soudage tendre a fortement progressé. Avant la guerre, il n'y avait, en dehors des chaînes pour boîtes

de conserves, que peu d'exemples de soudure mécanisée. Aujourd'hui, le besoin d'une production de masse a fait mettre en jeu tous les procédés utilisables : soudure par résistance, soudure à la flamme en continu, soudure par induction, à haute fréquence, soudure au four à passage, soudure au trempé dans un bain de métal fondu. Chacun de ces procédés a des avantages spécifiques qui le font adopter pour une production déterminée.

La technique la plus récente, qui connaît un développement spectaculaire, est le circuit imprimé utilisé par la plupart des industries radio-électriques, télévision et électroniques. La fastidieuse soudure point par point de tous les fils des composants est remplacée par une opération unique, où tous les joints sont simultanément réalisés par contact du circuit imprimé portant ses composants avec un bain propre de soudure fondue, habituellement l'eutectique Sn-Pb.

Quand un appareil fonctionne à une température supérieure à 150 °C, on ne peut pas employer les soldes étain-plomb dont la résistance mécanique devient faible, le solidus étain-plomb étant à 183 °C. Les soldes étain-antimoine et étain-argent arrivent encore à satisfaire convenablement certaines spécifications à condition de n'avoir pas de plomb à l'état d'impureté appréciable. L'alliage à 97 % Sn et 3 % Sb est largement employé pour des températures pouvant atteindre 200 °C. L'antimoine est entièrement dissous dans l'étain et le point de fusion est 235 °C. En éliminant le plomb, cet alliage a des propriétés mécaniques suffisantes à 200 °C pour justifier son emploi en différents cas : induits de moteurs électriques, radiateurs, refroidisseurs d'huile, qui fonctionnent à des températures dépassant juste les possibilités des alliages binaires étain-plomb. Il importe d'éliminer alors toute trace de plomb, de n'étamer qu'à l'étain pur, afin d'éviter la présence de l'eutectique ternaire étain-antimoine-plomb qui donnera une fragilité au-dessus de 185 °C, même s'il n'est présent qu'en très petite quantité.

Nous rappelons que la soudure à l'antimoine est déconseillée sur le laiton et

autres alliages de zinc, en raison de la formation dans le joint soudé de composés inter-métalliques fragiles antimoine-zinc.

L'eutectique étain-argent à 3,5 % d'argent est parfois pris de préférence à l'étain-antimoine pour les instruments de précision, mais son coût est prohibitif dans une application très générale. Il fond à 221 °C et peut être appliqué avec un flux à base de résine.

A l'échelon de température supérieur, on trouve des alliages de plomb avec de faibles pourcentages d'argent et d'étain. L'eutectique plomb-argent à 3,5 % fond à 304 °C. Cet alliage ne mouille que modérément l'acier et le cuivre et sa valeur comme soudeuse est faible. Cependant, l'adjonction d'un peu d'étain supprime, dans une large mesure, les problèmes de mouillage et les alliages plomb-argent-étain, fondant vers 300 °C, sont des soldes convenables. Pour éviter la séparation de cristaux de composé étain-argent, on limite la teneur en argent à 1,5 %.

Dans le cas de basses températures, on peut utiliser des alliages fusibles tertiaires ou quaternaires comportant du bismuth, de l'étain, du cadmium, du plomb, voire de l'indium, ce qui donne une soudeuse à des températures variant entre 70 °C et 183 °C. Ces alliages fusibles sont intéressants pour des applications spéciales où tout choc thermique doit être évité. Un pré-tamage électrolytique des pièces à souder est alors recommandé.

Nous n'insisterons pas sur la stricte nécessité de préparer correctement les surfaces à souder, qui doivent être préparées et dégraissées pour que le flux de soudeuse puisse correctement remplir son rôle d'élimination des oxydes métalliques présents sur le métal. Plus l'oxyde métallique est réfractaire, plus le flux de soudeuse doit être actif, corrosif. Un compromis s'établit souvent entre l'efficacité du flux de soudeuse et la présence de résidus corrosifs. Une sage mesure, éliminant les risques de corrosion et donnant des soldes de sécurité maximale, est de déposer au préalable, sur les surfaces à souder, un revêtement soudable d'étain

ou d'alliage qui permettra de solidariser les pièces avec un flux inoffensif.

Il faut souligner que tous les métaux nouveaux, comme l'aluminium, le magnésium, le chrome, le titane, le zirconium, sont difficiles à souder à l'étain. Des alliages à base d'étain, zinc, cadmium, ont donné de bons résultats sur l'aluminium, mais les recherches de nouveaux alliages de soudure et nouveaux flux se poursuivent.

### Bronzes à l'étain

Le bronze à l'étain est l'un des plus anciens alliages connus et sa venue a suffisamment révolutionné l'humanité pour que l'on parle de « l'âge du bronze ».

Les bronzes possèdent une bonne résistance à la corrosion et d'intéressantes caractéristiques mécaniques. Ces caractéristiques dépendent de la teneur en étain de l'alliage et peuvent donc être modifiées pour se plier aux spécifications requises. L'addition de zinc et de plomb permet de modifier utilement leurs propriétés en certains cas.

Les alliages ternaires cuivre-étain-zinc sont connus sous le nom de « bronzes à canon ».

Les bronzes contenant jusqu'à quatre constituants, il n'est pas étonnant qu'une grande variété de bronzes se soit développée et les nombreuses compositions mises sur le marché ne peuvent pas toutes se justifier. La normalisation a montré que l'on peut se limiter aux alliages spécifiques qui ont fait leurs preuves. La normalisation a été stimulée par le développement de la coulée continue particulièrement adaptée à ces alliages, donnant des produits de qualité en production de masse, ce qui pousse les utilisateurs à accepter des alliages standards.

Mis à part les alliages à haute teneur en étain utilisés pour les cloches et les cymbales, les bronzes contiennent rarement plus de 12 % d'étain. Ils se divisent en deux groupes :

— Etain entièrement dissous dans la matrice de cuivre ;

— Etain également présent sous forme d'un composé dur étain-cuivre.

Les premiers ont une meilleure résis-

tance à la corrosion, alors que les seconds sont plus durs et plus résistants à l'usure et à l'abrasion.

Les bronzes sont utilisés en fonderie ou bien en demi-produits. On trouve des fils, des tubes, des barres, des méplats, pour une grande variété d'applications : bagues, ressorts, pièces usinées, etc...

Les alliages contenant 5 à 8 % d'étain sont utilisés comme ressorts pour leur bonne résistance à la fatigue et leur résistance jointe à une résistance à la corrosion élevée.

Les bronzes qui contiennent plus de 10 % d'étain, mais moins de 18 %, sont principalement recommandés pour leur résistance à l'abrasion et à l'usure, par exemple, dans des paliers extrêmement chargés travaillant à vitesse faible. Une certaine teneur en phosphore permet d'accroître leur dureté. Le plomb est également ajouté à des bronzes de frottement pour paliers chargés travaillant à vitesse moyenne.

En dépit du développement d'autres matériaux, le bronze occupe toujours une place prépondérante dans l'architecture et la décoration de qualité. Son excellente résistance à la corrosion et sa couleur chaude le rendent particulièrement attrayant pour la décoration des bâtiments et autres applications d'architecture.

Pour la coulée des cloches, l'expérience de bien des siècles et les procédés minutieusement élaborés de pères en fils ont prouvé que les bronzes riches en étain conviennent seuls.

Les bronzes à canon, surtout les 85 % Cu-5 % Sn-5 % Zn-5 % Pb ou 88 % Cu-10 % Sn, 2 % Zn, sont essentiellement des alliages de fonderie, donnant de belles pièces coulées de bonne qualité mécanique. Leurs applications sont très nombreuses et vont des valves basse pression, engrenages, aux pièces purement ornementales. Des alliages à teneur d'étain plus faible que dans les bronzes à canon servent largement dans l'industrie de la robinetterie.

La coulée continue a beaucoup fait pour l'amélioration des propriétés et la finition de surface de ces alliages. En

outre, des difficultés techniques se présentaient dans les procédés de coulée classique et restreignaient la longueur des billettes de faibles dimensions que l'on pouvait couler avec certains alliages. La mise au point d'une machine de coulée semi-continue par le Tin Research Institute a grandement accru l'adaptabilité de la coulée continue en combinant les avantages d'un procédé entièrement continu avec la facilité de passer rapidement d'un alliage à un autre.

### Alliages antifriction

Il y a déjà plus d'un siècle qu'Isaac Babbitt a breveté le principe d'un coussinet constitué par une garniture tendre soutenue par une coquille résistante en acier.

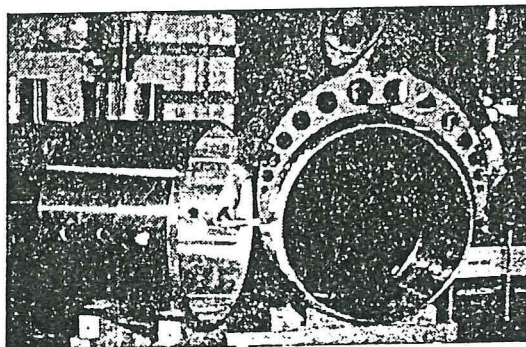
Les antifrictions à l'étain, utilisés de nos jours, consommant un tonnage d'étain voisin de celui des soudures, semblent avoir peu changé et utilisent toujours le cuivre et l'antimoine comme éléments durcissants, dans des proportions variables de l'ordre de 7 % Sb, 3 % Cu, restant Sn.

En réalité, les études faites ont permis d'améliorer les performances des alliages classiques en mettant en évidence l'influence néfaste de certaines impuretés, telles que le zinc, l'aluminium, le bismuth, et en développant les additions de faible teneur en éléments, tels que nickel, cadmium ou argent, qui accroissent remarquablement la résistance à la fatigue.

La résistance à la fatigue est une des qualités primordiales d'un alliage antifriction en raison des conditions d'emploi de plus en plus sévères dans les moteurs à combustion interne où les échecs par fatigue sont les plus courants. Bien des alliages nouveaux ont paru sur le marché, tels que les cupro-plombs qui connaissent un développement certain. Ils sont d'ailleurs concurrencés depuis peu par les alliages aluminium-étain.

Tous ces antifrictions n'ont pourtant pas l'ensemble de qualités des Babbitts qui gardent une place importante, vu leurs performances excellentes à charge moyenne et leur facilité de mise en œuvre.

Dans ces conditions de frottement sévères, les antifrictions à haute teneur en étain ont l'avantage de retarder la disparition du film de lubrifiant et de réduire au minimum les dégâts qui peuvent être causés aux surfaces des coussinets. L'étain est en effet parfaitement mouillé par un film d'huile lubrifiante. Dans des conditions normales de charge, de vitesse et de lubrification du palier, la déchirure du film d'huile peut avoir deux causes : soit un réglage incorrect d'alignement qui crée des pressions excessives à certains endroits, soit la présence de particules abrasives dans le lubrifiant. Pour atténuer les conséquences de ces conditions défavorables, il est avantageux d'avoir une matrice tendre d'étain où se répartissent les cristaux primaires durs Sn-Cu ou Sn-Sb, qui forment le « pavement » résistant à l'usure. L'effet de mauvais alignement est alors corrigé par déformation plastique de la matrice du métal antifriction, tandis que les impuretés viennent s'incruster dans la surface. La conformabilité et l'incrustabilité des Babbitts tendres pallient donc la destruction momentanée du film d'huile.



Paliers de laminoirs régulés par centrifugation avec un antifriction à base d'étain.

Ces propriétés sont indispensables pour les paliers de gros moteurs, turbines, matériel roulant, où il est quasi impossible de réaliser un alignement parfait et dont les dures conditions de travail peuvent amener la présence de particules abrasives. Au démarrage ou à l'arrêt, la pression hydrodynamique de l'huile n'est pas encore créée par la vitesse de rotation. Le film peut être brisé localement et les zones accidentelles de friction métal sur

métal pourraient endommager les surfaces en contact et causer le grippage. Mais le bas point de fusion de l'étain entraîne une fusion locale de l'antifriction et l'arbre n'est pas détérioré.

Comme autres qualités, on peut citer la bonne conductibilité thermique pour l'évacuation des calories engendrées par le frottement, la constance de composition de l'alliage fondu, la forte adhérence au support, la résistance à la corrosion par les lubrifiants.

De nets progrès ont été faits dans la conception et la réalisation des coussinets régulés pour obtenir une meilleure adhérence de l'antifriction : les soins de plus en plus méticuleux apportés à la préparation de surface avant l'étamage, qui crée la couche d'accrochage de l'antifriction, la mise au point de techniques précises d'étamage, telles que le procédé au chlorure direct du Tin Research Institute pour les fontes, une meilleure connaissance de la coulée centrifuge, permettent une grande sécurité d'emploi pour des charges appliquées de beaucoup supérieures. On a constaté qu'en diminuant l'épaisseur régulée, on obtenait un meilleur support de la coquille. Il faut conserver, cependant, une épaisseur suffisante pour que l'arbre puisse s'adapter et que les particules abrasives puissent s'incruster.

En raison de l'importance de la solidité du joint métal support-couche régulée dans la tenue d'un coussinet, on ne saurait trop surveiller les opérations d'étamage et la solidification dirigée de l'antifriction qui doit procéder du joint vers l'extérieur, pour donner une liaison saine et une adhérence élevée.

Dans les conditions d'utilisation extrêmes de moteurs à combustion interne très poussés, sur de petits coussinets où la charge unitaire est très grande, l'étain ne perd pas tous ses droits et nous le retrouvons en minces couches d'alliage plomb-étain (6 à 12 % d'étain), déposées électrolytiquement sur du cupro-plomb, ou bien en coussinets aluminium-étain.

Les coussinets en aluminium à 20 % d'étain plaqués sur acier gagnent une grande notoriété pour les paliers et les

pieds de bielles de moteurs à combustion interne. La structure de fonderie de cet alliage, où l'étain est présent au joint de grain, est détruite par corroyage et l'on aboutit, par traitement thermique, à une structure réticulaire de l'étain. L'étain ainsi dispersé et globulisé joue son rôle de lubrifiant métallique ductile dans la matrice résistante d'aluminium. Une firme française vient de mettre au point des coussinets massifs en aluminium à 6 % d'étain, coulés en continu, cette opération permettant d'avoir une structure réticulaire de l'étain analogue à celle obtenue sur l'aluminium à 20 % d'étain coulé, écroui et recuit.

### Autres alliages d'étain

La poterie d'étain des siècles passés était constituée par de l'étain durci grâce à une forte proportion de plomb, ce qui lui donnait un aspect assez terne, différent de celui de l'étain.

La poterie d'étain moderne est obtenue soit par coulée, soit par repoussage et les éléments durcissants sont l'antimoine, et le cuivre en faibles quantités. La coulée se fait en coquilles de fonte qui doivent être préchauffées avant coulée à la température du métal en fusion, vers 300 °C. La finition par tournage, limage et polissage constitue une fabrication traditionnelle en France. La technique du repoussage a pris un grand développement après la mise sur le marché de tôles minces de métal que l'on repousse ou martelle.

La poterie d'étain moderne conserve son éclat dans le temps. Cet éclat est obtenu par un polissage qui peut donner un fini très brillant ou, si l'on préfère, un fini satiné plus mat.

Il existe également des traitements de surface qui permettent de réaliser diverses patines.

La poterie d'étain est un concurrent sérieux de l'argenterie car l'on évite toutes les opérations fastidieuses de nettoyage des sulfures noirs produits spontanément sur l'argent.

Dans la fonderie de précision, l'intérêt essentiel des alliages à base d'étain est de permettre la coulée d'articles avec

une très grande précision. Cela est dû à la faible température de travail qui minimise à la fois la déformation des moules et la contraction de l'article coulé se refroidissant à partir de la température de solidification. Pour les roues de compteurs par exemple, il y a une variation dimensionnelle maximum de 0,01 %.

La grande fluidité et le bas point de fusion des alliages à base d'étain permettent de faire des pièces présentant à la fois des parois très fines et des formes compliquées.

L'un des avantages non négligeables réside dans les propriétés antifriction de ces alliages, d'où l'utilisation dans les roues de compteurs et les grilles de compteurs à gaz.

Quant à la composition des alliages, le choix est déterminé par les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure ou bien le coût, plutôt que par des considérations de coulabilité. Il faut seulement limiter les teneurs en éléments d'addition pour éviter d'élever la température du travail. Par exemple, le liquidus d'alliages Sn-Cu avec 1, 2, 4, 6 et 8 % de cuivre est respectivement 240, 280, 346, 390 et 420 °C. En élevant la



Poterie d'étain.

température, l'étain liquide risque d'attaquer le métal avec lequel il est en contact et d'entraîner les particules de composés intermétalliques qui peuvent obturer les passages.

Les principales additions sont l'antimoine, le cuivre et le plomb. Les alliages Sn-Cu-Sb sont traditionnellement utilisés pour les antifrictions. Le plomb, en teneur jusqu'à 14 %, accroît légèrement la résistance et la ductilité des alliages au cuivre et à l'antimoine. Le critère principal de l'utilisation du plomb est la température d'utilisation des pièces, ainsi que l'usage alimentaire. L'intervalle de solidification des alliages contenant du plomb est plus grand que pour les alliages sans plomb, ce qui peut amener des difficultés de coulée. D'un autre côté, le solidus des alliages au plomb est d'environ 185 °C, alors qu'il est de 242 °C pour les alliages sans plomb. La contraction au cours de refroidissement jusqu'à la température ambiante est d'environ 0,035 % pour les premiers et de 0,05 % pour les seconds. Cela n'affecte pas la précision dimensionnelle totale, mais on doit en tenir compte dans la réalisation du moule.

Les différents alliages sélectionnés en fonderie ont un vaste choix d'applications : poterie d'étain, récipients, siphons, petits boîtiers coulés sous pression, roues de compteurs, pièces de compteurs à gaz, moules pour chandelles, anses, poignées, et becs pour services de table, bijouterie fantaisie coulée en moules caoutchouc, etc.

Dans les alliages fusibles composés de bismuth, cadmium, étain et plomb en quantités variables, la température de fusion peut descendre jusqu'à 70 °C, d'où leur emploi comme bouchons de sécurité dans les chaudières, modèles de fonderie, remplissage pour le façonnage des tubes de cuivre, montages provisoires, soudures à basse température, etc. La propriété qu'ont certains alliages fusibles à haute teneur en bismuth de se dilater légèrement à la solidification ou de ne pas présenter de changement de volume leur donne des possibilités intéressantes comme moules de précision.

Les alliages d'imprimerie renferment

également une certaine quantité d'étain qui facilite la coulée et la précision des caractères.

En chirurgie dentaire, les amalgames, appelés communément « plombages », sont en fait les résultats d'une réaction entre du mercure et le composé inter-métallique  $Ag_3Sn$ , comportant 26 % d'étain. Des additions de cuivre et de zinc sont parfois pratiquées dans ces amalgames.

### Les dérivés chimiques de l'étain

Cette brève revue des utilisations de l'étain serait incomplète si on ne mentionnait les applications industrielles des dérivés chimiques de l'étain. Leur domaine d'applications est d'ailleurs en voie de modification rapide.

Il y a quelque temps, outre la consommation d'oxyde stannique pour l'opacification des émaux, on avait une large utilisation de chlorure stannique pour la charge de la soie, ainsi que pour les opérations de teinture dans l'industrie textile.

Dans les vingt-cinq dernières années, l'utilisation des dérivés de l'étain en teinture a beaucoup diminué. La soie a été souvent supplantée par de nouvelles fibres synthétiques qui n'emploient pas d'étain. Enfin, l'industrie de l'émail s'est développée, mais de nouveaux opacifiants sont venus concurrencer l'oxyde d'étain. Pour ces raisons, la consommation d'étain sous forme de produits chimiques a connu une certaine récession. A l'heure actuelle, elle augmente à nouveau de façon rapide. Cela est dû principalement à l'expansion des dépôts électrolytiques d'étain, notamment dans le fer-blanc, qui requièrent la fourniture de sulfate et chlorure stanneux, stannate de sodium et de potassium. L'industrie des matières plastiques, pour sa part, absorbe une quantité notable de dérivés organiques comme stabilisants. Il est certain que les recherches en cours amèneront encore de nouveaux développements.

Du point de vue tonnage, le dérivé d'étain le plus important est l'oxyde stannique : on en consomme annuellement dans le monde à peu près mille

tonnes comme opacifiant dans les émaux et la céramique et, dans une moindre mesure, comme constituant de réfractaires spéciaux. Le pouvoir opacifiant de l'oxyde stannique est très élevé en raison de l'état extrêmement divisé que l'on peut obtenir. L'expansion des articles en tôle émaillée a fait introduire sur le marché plusieurs opacifiants meilleur marché et convenables. L'oxyde stannique garde toujours une place prépondérante dans beaucoup de fabrications de haute qualité : en plus d'une réflectivité optimale, il influence favorablement les propriétés mécaniques, la résistance aux chocs thermiques et la résistance chimique.

Le chlorure stannique avait prospéré comme charge pour la soie, qui peut en retenir près de 40 %, ce qui lui donne une bonne tenue et permet de beaux drapés. Une quantité considérable de chlorure stannique est devenu un produit de base précieux pour la fabrication des dérivés organiques de l'étain que nous passerons en revue sommairement.

Dans l'étamage électrolytique, les composés les plus importants sont le sulfate stanneux, le chlorure stanneux et les stannates de sodium et de potassium. Le chlorure stanneux est aussi employé comme catalyseur dans le raffinage de l'huile d'olive et dans quelques autres branches de l'industrie chimique. On s'en sert pour stabiliser la couleur et le parfum des savons. Une application mineure, mais intéressante, est la préparation des glaces pour l'argenterie.

Les dérivés organiques de l'étain, où un atome d'étain est lié directement à un ou plusieurs atomes de carbone, sont des nouveaux venus importants dans le domaine de l'étain. Leur intérêt industriel s'est affirmé vers 1940 quand on a observé que certains composés d'étain dibutyle, notamment le laurate et le maléate, supprimaient efficacement la décomposition des plastiques au chlorure de polyvinyle pendant l'élaboration, en empêchant l'accumulation d'acide chlorhydrique qui est un produit de décomposition auto-catalytique. Il est maintenant établi que le meilleur moyen pour

stabiliser le chlorure de polyvinyle transparent, en évitant le jaunissement et la décoloration sous l'action de la chaleur ou de la lumière, est d'incorporer 2 % d'un dérivé organique d'étain de la série dibutyle ou dioctyle. La production des composés dibutyles, limitée initialement aux Etats-Unis, puis à l'Angleterre et l'Allemagne, est maintenant assurée en France. Elle est de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par an depuis quelques années et augmente rapidement.

Les dérivés organiques de l'étain sont aussi ajoutés aux huiles chlorées synthétiques pour transformateurs. Ils évitent que les propriétés diélectriques ne soient dégradées par une décomposition lente avec formation d'acide. On les utilise également pour les caoutchoucs chlorés qui servent de peinture dans des conditions de forte humidité, pour des piscines, des bâtiments en béton, des coques de bateaux, etc., les peintures au caoutchouc chlorés se décomposent surtout par l'action de la lumière solaire et l'acide chlorhydrique libéré peut attaquer le soubassement. L'addition d'un composé d'étain dibutyle, en quantité infime de l'ordre de 0,03 %, retarde considérablement ce phénomène de décomposition.

Une utilisation entièrement différente du dilaurate de dibutylétain est le traitement des poulets et dindons contre des vers, traitement appliqué à l'échelle industrielle aux Etats-Unis. Un anthelmintique efficace, basé sur l'arséniate d'étain qui permet de traiter les moutons et le bétail aussi bien que la volaille, a été récemment développé en France.

Parmi les nombreuses mises au point et développements de la chimie de l'étain, une réussite remarquable est la mise en évidence des propriétés biocides de certains composés trialkylés et triarylés. Ces propriétés biocides sont intimement liées à l'existence d'une liaison entre un atome d'étain et trois atomes de carbone; les dérivés trialkylés les plus efficaces comportent, dans leur molécule, une chaîne d'environ douze atomes de carbone. Le développement pratique de ces composés est prometteur dans le domaine des fongicides.

Différents produits dont déjà sur le marché pour la préservation des bois, pour l'adjonction à des peintures émulsionnées antimoisissures, pour le traitement de certaines maladies parasitaires de la betterave et de la pomme de terre, comme anti-slime dans la fabrication de pâte à papier.

### Conclusion

Les progrès réalisés dans les applications de l'étain ne sont peut être pas spectaculaires quand on les compare aux bouleversements de conception qu'apportent les métaux nouveaux ou les matières plastiques.

Mais les services que rend l'étain à l'ingénieur sont considérables et bien des problèmes ne se posent que faute de connaître les possibilités de l'étain.

Les recherches qui se poursuivent vont amener de nouveaux débouchés et ce vieux métal aura sa place dans des techniques métallurgiques d'avant-garde : additions d'étain dans les fontes à graphite sphéroïdal ou lamellaire donnant des caractéristiques mécaniques uniformes et une meilleure résistance à l'oxydation; étain gris dans l'industrie des semi-conducteurs; soudures à l'étain dans les fusées et les ensembles électroniques, alliage zirconium-étain comme gaine de combustibles atomiques, alliage réfractaire titane-étain, etc...

La part de l'étain dans l'industrie chimique semble aussi devoir être de plus en plus importante à la suite des développements de l'Institut de Recherches sur l'Etain et des firmes intéressées.

### BIBLIOGRAPHIE

#### *Ouvrages de base sur l'étain :*

Tin and its alloys, par E.S. (HEDGES).  
Tin, de Mantell.

Etude bibliographique annuelle dans Industrial and Engineering Chemistry.

Publications techniques et rapport annuel du Tin Research Institute, distribués gratuitement par le Centre d'Information de l'Etain, 35, rue du Rocher, Paris-8<sup>e</sup>.

Tél. : LABorde 26-41.