

# *Développement spontané d'excroissance de plomb en atmosphère ambiante sur des surfaces de laiton artisanal riche en plomb*

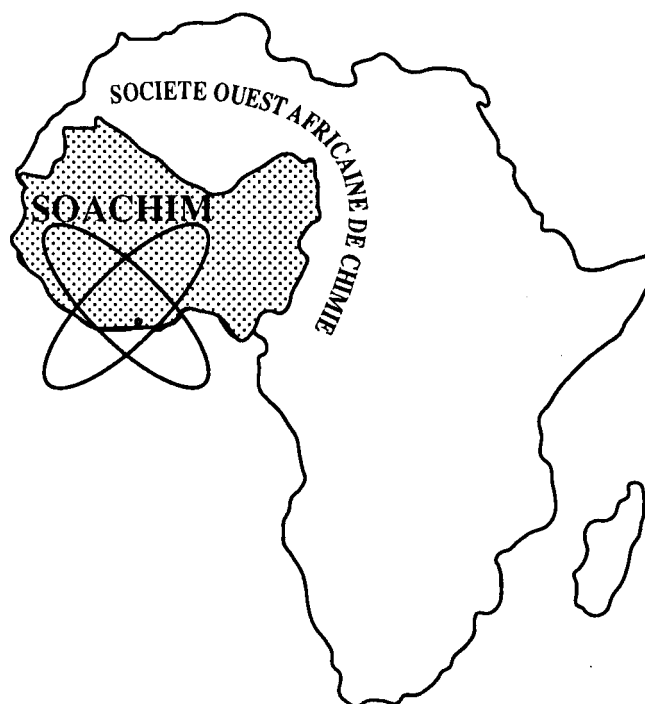
**Tambi Ramdé, Lucien Bonou**

**Marie-Paule Delplancke**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2016), 041 : 20 - 27

21<sup>ème</sup> Année, Juin 2016



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

## **Développement spontané d'excroissance de plomb en atmosphère ambiante sur des surfaces de laiton artisanal riche en plomb**

**Tambi Ramdé<sup>1\*</sup>, Lucien Bonou<sup>1</sup> et Marie - Paule Delplancke<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Equipe Chimie physique et Electrochimie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Matériaux, UFR-SEA, Université de Ouaga I Pr Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

<sup>2</sup>*Service Matières et Matériaux, Campus du Solbosch ; Université libre de Bruxelles; CP165/63, avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles*

(Reçu le 23/02/2016 – Accepté après corrections le 15/10/ 2016)

**Résumé :** Ce travail rapporte la formation spontanée et la croissance, en atmosphère ambiante et dans une solution aqueuse standard ASTM 1384, d'excroissances microscopiques de plomb sur une surface de laiton artisanal. L'influence de traitements de surface par une patine artificielle et par une résine acrylique Paraloid B72 sur le développement des excroissances a aussi été étudiée. Avant les investigations sur les excroissances, la composition chimique et la microstructure des échantillons de laiton artisanal ont été analysées par ICP/OES, par microscopie optique et électronique à balayage. Le mécanisme de développement des excroissances, notamment la vitesse de croissance, leur densité ont été analysés essentiellement au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses ont montré que les excroissances de plomb sont volatiles dans l'atmosphère et facilement solubles dans les milieux aqueux. Ce qui expose à des effets sur la santé potentiellement graves, en particulier pour les personnes qui traitent quotidiennement le laiton à base de plomb. Le traitement de surface par une patine artificielle n'élimine pas le développement des excroissances. Par contre, le traitement par la résine Paraloid a montré que le film de résine semble être compact et inhibe la formation des extrusions de plomb.

**Mots Clés :** Laiton, excroissance de plomb, dissolution sélective, vernis inhibiteur.

### **Spontaneous growth of lead at ambient atmosphere on lead-rich artisan brass**

**Abstract :** This study reports the spontaneous formation and growth of lead whiskers on artistic brass. The study has been conducted in ambient atmosphere and in standard ASTM 1384 aqueous solution. The influence of surface treatment by development of an artificial patina and an acrylic resin Paraloid B72 on the development of protuberances was also studied. Before the investigation of lead growths, chemical composition and microstructure of handcrafted brass samples were analyzed by ICP / OES, optical microscopy and scanning electron. The growths development mechanism, including growth velocity, density was analyzed essentially by scanning electron microscopy (SEM). Analyses showed that lead growths are birds in the air and readily soluble in aqueous media. This exposes people who deal daily with leaded brass to serious effects of health. The surface treatment by an artificial patina does not eliminate the development growths. However, treatment with the resin Paraloid showed that the resin film seems to be compact and inhibits the formation of lead extrusions.

**Keywords :** Brass, lead growth, selective dissolution, varnish inhibitor

---

\* **Auteur correspondant :** Ramdé Tambi, E-mail : [t\\_ramde@univ-ouaga.bf](mailto:t_ramde@univ-ouaga.bf)

## 1. Introduction

Le laiton, alliage de cuivre et de zinc, est beaucoup utilisé dans l'industrie et dans l'artisanat. Du Plomb (Pb) est généralement ajouté au laiton dans des proportions de 1 à 2% en masses dans le but d'améliorer l'usinabilité, les propriétés mécaniques et/ou la résistance à la corrosion du laiton<sup>[1-2]</sup>. En raison de sa bonne usinabilité, de ses bonnes conductivités électrique et thermique, le laiton au plomb est couramment utilisé dans les équipements électroniques, la construction, la plomberie et dans les pièces mécaniques courantes telles que les engrenages et les pièces d'horlogerie. L'artisanat recycle une grande quantité d'objets usés en laiton au plomb et produit une grande variété d'objets culturels (statues, statuettes, joaillerie...) et d'objets d'usage culinaire (théières, gobelets, poêles...). Cela montre la grande utilisation du laiton au plomb depuis les normes industrielles jusqu'au laiton recyclé de façon anarchique.

Cependant, le plomb se présente comme l'un des éléments toxiques connus et le plus étudié. Ses effets néfastes sur la santé humaine ont longtemps été un sujet de préoccupation. Par exemple, la lixiviation du plomb dans l'eau potable est un problème qui est actuellement examiné au moins aux États-Unis et en Europe<sup>[3-9]</sup>. Les travaux les plus pertinents ont porté sur la surveillance biologique et environnementale d'exposition au plomb dans des fonderies. Ces résultats ont montré que les niveaux d'exposition au plomb étaient élevés dans les laitons industriels au plomb, pendant les opérations de broyage de ces matériaux<sup>[10]</sup>. Fait intéressant, les concentrations dans l'environnement des autres métaux dans cette même étude avaient des valeurs raisonnables.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence la formation et la croissance spontanée à la température ambiante d'excroissances de plomb, soit sous forme de microfilaments, soit sous forme de nodules sur une surface de laiton artisanal riche en plomb.

## 2. Matériaux et méthodes expérimentales

Le matériau étudié est un laiton au plomb, recyclé dans une fonderie artisanale de Ouagadougou. Les analyses par spectrométrie ICP/AES, réalisées à l'aide d'un spectromètre ICP/AES Vista Pro de marque VARIAN, ont permis d'établir la composition nominale massique ainsi qu'il suit: Cu ~ 52,24% ; Zn~39,49.% et Pb

~2,63.% ; Sn~1,95% ; Si~1,10% ; Ca~0,74% ; Al~0,5%.

Pour les analyses au microscope optique et au MEB, les échantillons sont moulés au sable sous forme de cylindriques de 5 cm de longueur et de 1,5 cm de section. Ces échantillons sont ensuite enrobés dans une résine époxy (« Epofix » de Struers) qui réticule à froid en douze heures, puis tronçonnés en rondelles d'environ 0,5 cm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse électrique à lame diamantée. Enfin, les surfaces sont polies jusqu'à obtenir une surface miroir en utilisant d'abord du papier SiC de grades 600, 800, 1200 et ensuite une finition réalisée avec des draps de feutre imbibés de pâte diamantée de grades 3 et 1 µm. Entre chaque étape, les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 1 minute et séchés à l'air sec.

Un microscope optique à haute résolution ZEISS JENAPOL a permis d'observer la texture du matériau (forme et taille des grains) après une attaque modérée par une solution de chlorure ferrique. Les observations MEB ont servi d'une part à déterminer la nature des phases dans le matériau, d'autre part à étudier les excroissances de plomb. Elles ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de référence LEO 450 VP couplé à une microsonde EDX (X-ray Energy Dispersive). Il est équipé d'un canon à émission de champ, permettant une excellente résolution jusqu'aux basses tensions d'accélération, ce qui permet de pouvoir observer des échantillons non conducteurs sans métallisation.

Les observations ont été réalisées sur des échantillons exposés à l'atmosphère ambiante, des échantillons placés dans une solution standard ASTM 1384<sup>[11]</sup> et sur des échantillons patinés artisanalement et traités avec une solution 3% de résine Paraloid B 72 dans le toluène.

## 3. Résultats et discussions

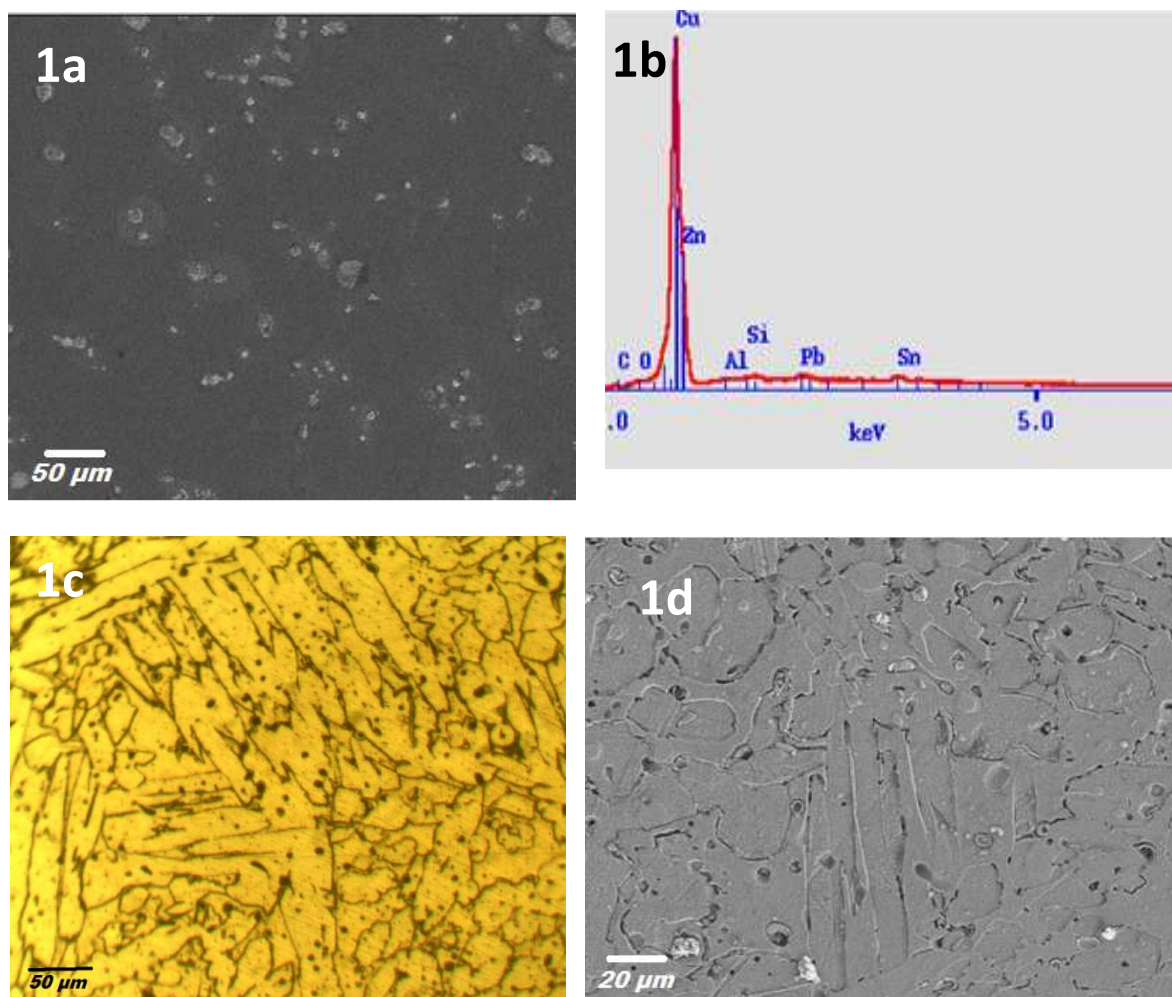
### 3.1. Microstructure des échantillons analysés

La micrographie MEB (**figure 1a**) de la coupe fraîchement polie montre la présence d'inclusions métalliques de plomb non solubles dans la matrice. La microstructure de l'alliage est révélée par une attaque métallographique contrôlée réalisée avec un réactif de composition : 3,5 g de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>), 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 10 N et 75 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à 90°. Sur la figure 1c est présentée la texture des grains. Ils sont de forme allongée (**figure 1c**) et de tailles relativement faibles. La taille et la densité des grains dépendent

du type et de la vitesse de refroidissement après la mise en forme. Les échantillons de laitons utilisés dans le cadre de cette étude ont subi un refroidissement par trempe, donc la vitesse de refroidissement est relativement importante. Il en résulte donc une microstructure avec un nombre relativement important de petits grains, mais ce type de structure confère au matériau une meilleure ténacité<sup>[12]</sup>.

Le diagramme des phases d'un système cuivre-zinc<sup>[13]</sup> montre que jusqu'à 37,6% en masse de zinc, l'alliage comporte une seule phase cristallographique de type  $\alpha$ . Au-delà de 37,6% en masse de zinc, une seconde phase cubique centrée

de type  $\beta$  apparaît. Dans le but d'identifier les types de phases présentes dans le matériau étudié, une attaque poussée à la solution de chlorure ferrique a été effectuée sur les coupes polies qui ont ensuite été analysées au MEB (figure 1d). Cette analyse a mis en évidence les deux phases cristallines précédemment citées. La phase  $\beta$  est préférentiellement attaquée parce qu'elle est plus riche en zinc et le potentiel d'oxydoréduction du zinc est plus faible que celui du cuivre [14]. Ces analyses montrent que le laiton étudié présente deux phases. C'est le type de laiton le plus répandu dans les fonderies et le plus convenable à la coulée en coquille.

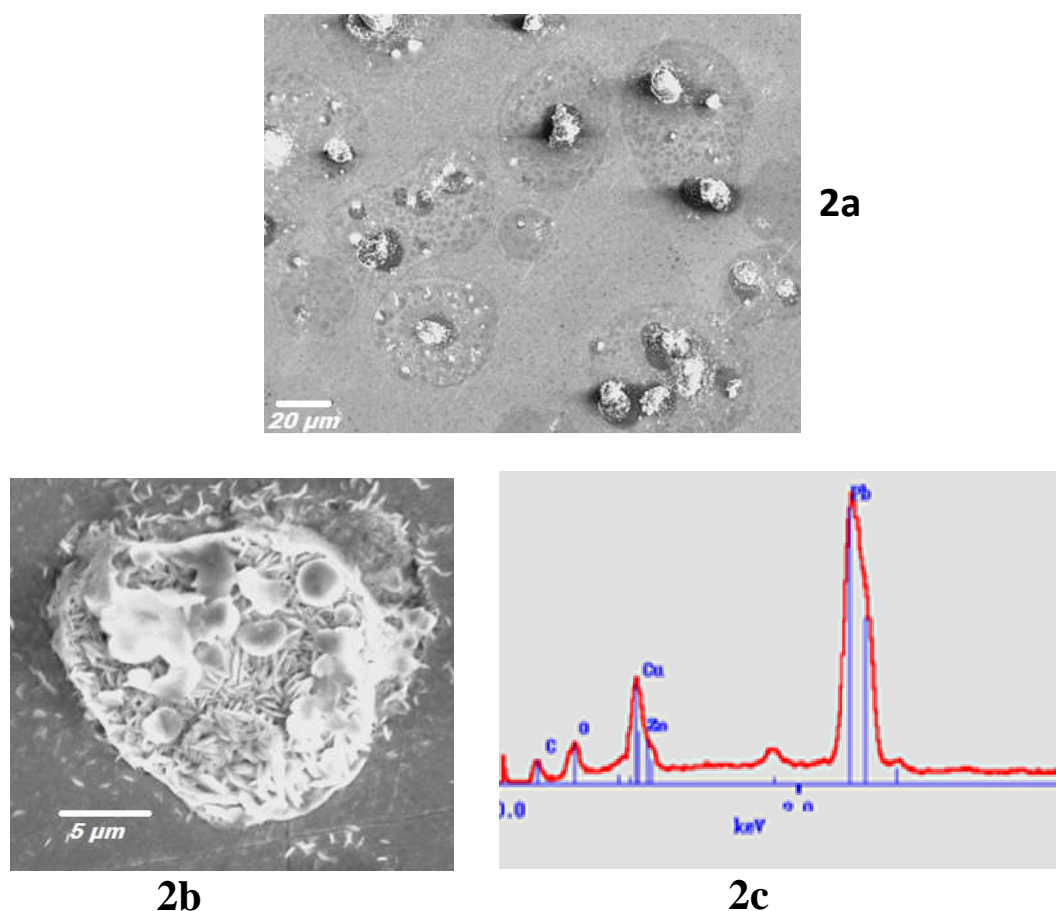


**Figure 1** : Microstructures d'échantillons de laiton artisanal. **1a** : image MEB de la surface polie non attaquée ; **1b** : spectre EDX de la surface polie non attaquée ; **1c** : micrographie optique de la surface attaquée au chlorure ferrique ; **1d** : image MEB de la surface ayant subi une attaque poussée au réactif de chlorure ferrique.

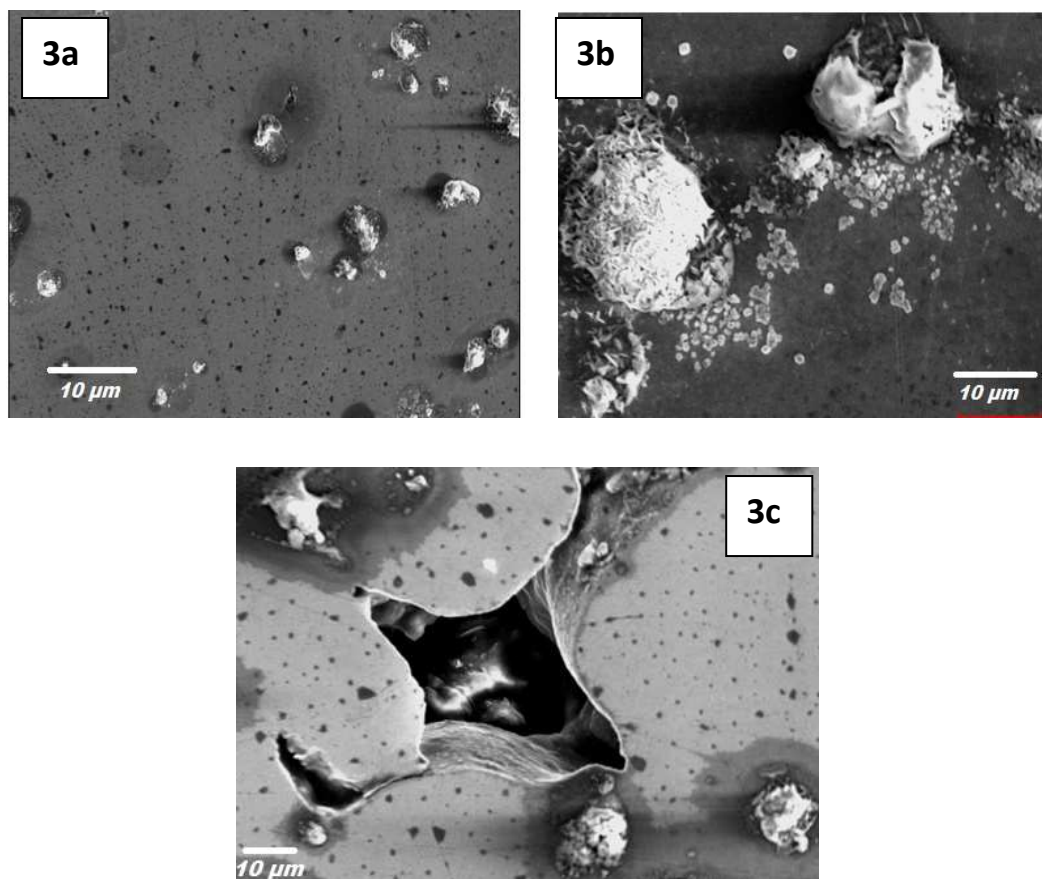
### 3.2. Développement des excroissances de plomb en atmosphère ambiante

Les analyses au MEB, après 2 heures d'exposition des échantillons polis à l'atmosphère ambiante, sont reportées sur la figure 2. On observe le développement de nombreux nodules de plomb. L'analyse EDX des nodules a établi clairement qu'elles sont essentiellement constituées de plomb, mais aussi une très faible proportion de Cu et de Zn. Dans la littérature, il existe des études qui ont établi la formation de « barbes » (traduit de l'anglais whiskers) dans certains alliages (barbes d'étain, de zinc, de cadmium, d'antimoine, ...) [15-19]. Ces études ont établi que les « barbes » se développent sous forme de microfilaments à la surface du matériau. Le développement de barbes de plomb sur un laiton commercial a été découvert fortuitement par Sun et al. en 2005 [20]. Ils ont étudié la vitesse de formation, la forme et la densité de « barbes » sur un laiton (60/40) et ont montré qu'elles

germaient et croissaient à partir de leurs bases dans le temps. Selon cette étude, les « barbes » de plomb se présentent sous forme de filaments d'environ 0,5 cm de longueur avec un diamètre d'environ 150 nm. Dans cette étude, les excroissances de plomb ont une forme fondamentalement différente de celles mises en évidence par Sun et al. Elles se présentent sous forme de globules. Pour une surface d'environ 2000  $\mu\text{m}^2$  (surface de l'image présentée à la figure 3a), il apparaît au moins 12 nodules de plomb, ce qui fait une densité d'environ 6000 nodules de plomb par  $\text{cm}^2$ . Après 48 heures d'exposition à l'air libre, il apparaît que le volume de chaque nodule s'est accru et ils semblent se désagréger. La désagrégation des nodules se confirme après 30 jours d'exposition à l'atmosphère ambiante. Il apparaît à la place de certains nodules des cavités (figure 3d). La formation des cavités résulte de l'action conjuguée des mécanismes de contraintes mécaniques internes du matériau conduisant à l'élimination des globules, plus mous, de la matrice.



**Figure 2 :** **2a** : Images MEB des excroissances observées sur les surfaces polies exposées à l'atmosphère ambiante ; **2b** : Détail d'une excroissance ; **2c** : spectre EDX de l'excroissance observée.



**Figure 3** : croissance et dissolution des excroissances en atmosphère ambiante. **a** : développement des excroissances après 2 heures d'exposition ; **b** : aspect des excroissances au bout de 48 heures ; **c** : apparition de cavités au bout de 1 mois d'exposition.

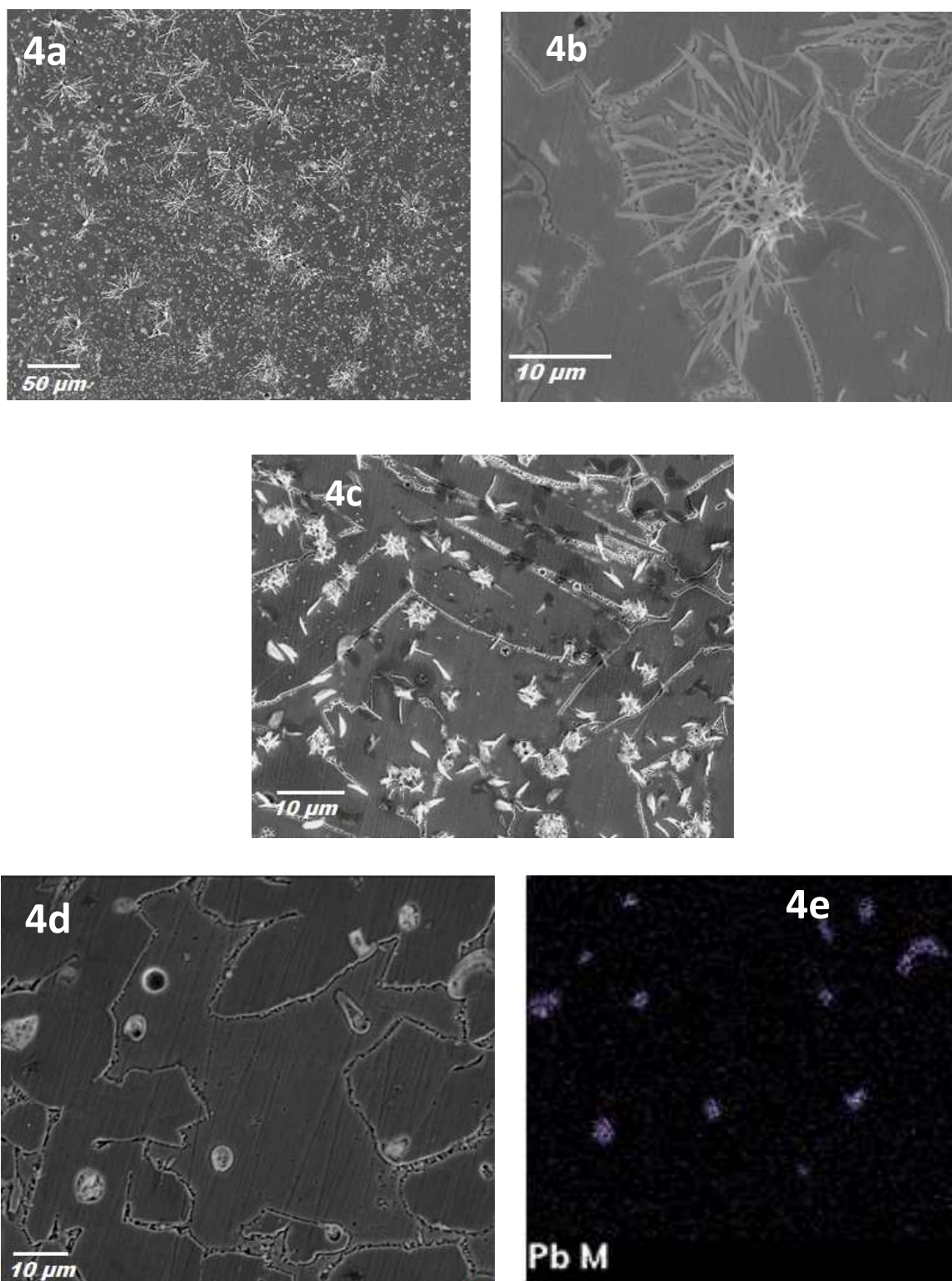
### 3.3. Développement des extrusions dans la solution standard ASTM 1384

Les échantillons placés dans le milieu aqueux standard sont analysés au MEB au bout de 2 heures, 48 heures et 3 jours d'immersion. L'évolution de l'état de la surface est présentée par la figure 4. Au bout de 2 heures d'immersion dans la solution, on observe que la densité et la forme des excroissances diffère nettement de celles observées suite à une exposition en atmosphère ambiante. Les excroissances se développent sous forme de « mèches » (figure 4a) lorsque l'échantillon de plomb au laiton est plongé dans la solution aqueuse. Le détail de l'une des formations (figure 4b) montre qu'elles ont des formes arborescentes. Après 360 h d'immersion, l'examen microscopique rapporté à la figure 4c révèle que la forme arborescente s'érode et laisse place à des souches de plomb. La figure 4d présente l'état de la surface au bout de 30 jours, d'immersion. La formation arborescente de plomb a complètement disparu. Cependant, une analyse par

cartographie X de la surface (figure 4e) indique la présence de d'îlots de plomb que l'on pourrait attribuer aux souches des excroissances initialement présentes. Ces résultats permettent d'établir que dans le milieu aqueux, les excroissances de plomb se développent sous forme de microfilaments et se dissolvent. Donc, ce type de laiton constitue une source potentielle de rejet de plomb dans un milieu aqueux.

### 3.4. Influence d'une patine artisanale et d'un vernis Paraloid B 72

Le traitement de patinage du cuivre et de ses alliages dans le domaine de la décoration est un paramètre très important et bien assimilé dans le milieu artisanal. Le but étant d'ajouter aux propriétés intrinsèques du matériau des caractéristiques supplémentaires concernant soit la conservation ou la modification de l'aspect, soit la protection contre l'usure ou le vieillissement. Aussi, dans le domaine de la conservation des œuvres



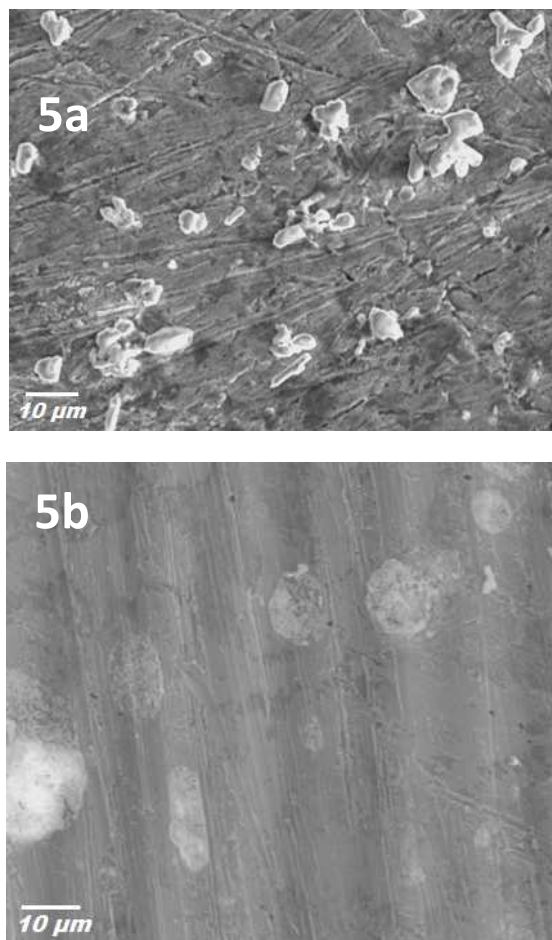
**Figure 4** : formation et évolution des excroissances de plomb dans la solution standard ASTM 1834. **4a** : 2heures d'immersion, **4b** : détail des microfilaments après 2 h d'immersion, **4c** : aspect de la surface après 360 h d'immersion, **4d** : état de la surface au bout de 720 h d'immersion, **4e** cartographie X de la surface après 720 h d'immersion

d'art, la résine acrylique Paraloid B 72 est utilisée comme vernis. Dans cette section, nous analysons l'influence de ces types de traitement de surface sur la prévention du rejet de plomb à la surface.

Concernant les échantillons dont les surfaces ont subi un traitement de patinage artisanal et exposés pendant 30 jours à l'atmosphère ambiante, Il y a presque autant d'excroissances de plomb par centimètre carré de surface que dans le cas des échantillons exposés à l'atmosphère ambiante. Ce

résultat pourrait être corrélé à une porosité de la couche de patine. Cependant, leurs formes et leurs aspects sont nettement différents. Elles ont plutôt l'aspect de buttes (figure 5a) qui se développent sur la surface de la patine.

Par contre, lorsque la surface du laiton est revêtue de la résine acrylique B 72 (figure 5b), aucun développement d'extrusion n'est observé au bout de 30 jours d'exposition à l'atmosphère ambiante.



**Figure 5** : effets des traitements de surface. **5a** : surface patinée artificiellement, **5b** : surface traitée au vernis Paraloid B 72

#### 4. Conclusion

La microstructure d'échantillons de laiton artisanal contenant du plomb a été analysée par microscopie optique et par MEB. Ces analyses ont montré que ce laiton est biphasé, comporte des grains de petites tailles. Le plomb se présente sous la forme de globules dispersés dans la matrice.

Ces échantillons ont été polis, exposés à différentes conditions expérimentales puis analysés au MEB. Les observations suivantes ont été établies :

- En atmosphère ambiante, des excroissances de plomb de forme nodulaire se développent spontanément à la surface du matériau. Elles s'accroissent en taille et au bout de 30 jours, les excroissances se disloquent et laissent à leurs places des microcavités.
- Les échantillons polis et immergés dans une solution corrosive standard ASTM 1384 développent des excroissances de formes arborescentes qui se dissolvent progressivement dans la solution.



- Pour des surfaces d'échantillons recouvertes de patine artificielle, le développement des extrusions de plomb n'est pas inhibé. Le vernissage de la surface par la résine acrylique B72 semble être suffisamment compact pour inhiber totalement la formation des excroissances de plomb à la surface du matériau.

#### Remerciement.

Les auteurs remercient la coopération belge ARES-CCD pour le soutien financier qui a permis de réaliser ce travail. Nos remerciements vont également à Monsieur Patrizio Madau et à Madame Titiana Segato du service 4MAT de l'ULB qui nous ont assisté pour la déroulement pratique des expérimentations.

#### Bibliographie

[1] Bursikova V, Bursik J., Navratil V., Milicka K.; Creep behaviour of leaded brass; *Materials Science and Engineering A324* (2002); pp 235-238  
[2] Garnier R, toxicité du plomb et de ses dérivés ; *EMC - Toxicologie-Pathologie 2* (2005) pp 67-88  
[3] Tournier F., Gavand B., Baud J. P., Courtois M., Furtado T., Dab W.; Exposition au plomb chez les couvreurs, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement* 73(2012), pp 782-783  
[4] Sabouraud S., Coppéré B., Rousseau, Testud F., Pulce C., Tholly F., Blanc M., Culoma F., Facchin A., Ninet J., Chambon P., Medina B., Descotes J.; Intoxication environnementale par le plomb liée à la consommation de boisson conservée dans une cruche artisanale en céramique vernissée ; *La Revue de Médecine Interne* 30 (2009) pp 1038-1043  
[5] Yazbeck C., Cheymol J., Dandres A.-M., Barbéry-Courcoux A.-L., Intoxication au plomb chez la femme enceinte et le nouveau-né : bilan d'une enquête de dépistage ; *Archives de Pédiatrie* 14,(2007), pp 15-19  
[6] El Makhfouk M., Souissi A., El Meray M.; Analyse de la fraction labile du zinc, cadmium, plomb et du cuivre dissous en milieu marin côtier par la redissolution anodique à impulsions différentielles ; *Comptes Rendus Chimie* 6,(2003), pp 689-693  
[7] Poëy J, Philibert C.; Toxicité des métaux ; *Revue Française des Laboratoires* 2000, (2000), pp 35-43

[8] Navas-Acien A, Tellez-Plaza M, Guallar E, Muntner P, Silbergeld E, Jaar B, et al. Blood cadmium and lead and chronic kidney disease in US adults: a joint analysis. *American Journal of Epidemiology* 1;170(9) (2009) pp1156-1164.  
[9] Lamhamdi M., Bakrim A., Aarab A., R. Lafont, Sayah F.; Lead phytotoxicity on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination and seedlings growth, *Comptes Rendus Biologies* 334;(2011);pp 118-126  
[10] Crippa M., Apostoli P., Quarta C. and L. Alessio: Risk of exposure to metals in the production and processing of copper alloys. *La Medica del Lavoro* 82, (1991) pp. 261-269  
[11] ASTM D1384-05(2012), Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org  
[12] Gialanellia S., Lutterotti L.; Metastable structures in  $\alpha$ - $\beta$  brass, *journal of alloys and compounds* 317-318 (2001) pp 479-484  
[13] Pourbaix M.; Atlas d'Equilibres Electrochimique en Solution Aqueuse Edition Gauthier-Villars (1963)  
[14] Assouli B; Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002), P. 44  
[15] Zhang P., Zhang Y.M., Sun Z.M., Spontaneous Growth of Metal Whiskerson Surfaces of Solids: A Review, *Journal of Materials Science & Technology* (2015), doi: 10.1016/j.jmst.2015.04.001.  
[16] Aglan H.A., Prayakarao K.R., Rahman Md.K. and Burdick D.V: Effect of Environmental Conditions on Tin (Sn) Whisker Growth; *Engineering* 7, (2015) pp.816-826.  
[17] Crandall E. R., Factors Governing Tin Whisker Growth, Springer Theses, DOI: 10.1007/978-3-319-00470-9\_2, Springer International Publishing Switzerland (2013)  
[18] Lee B.Z., and Lee D.N., Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whisker. *Acta Materialia* 46, (1998); pp 3701-3714.  
[19] Tu K.N., Chen C., Wu A.T.; Stress Analysis of Spontaneous Sn Whisker Growth. *The Journal of Material, Sciences: Materials in Electronics* 18, (2007) 269-281.  
[20] Sun Z. M., Barsoum M.W.; Spontaneous room temperature extrusion of Pb nano-whiskers from leaded brass surfaces; *Journal of Material Research* 20, (2005) pp. 1087-1089