

46

ÉTUDE

SUR LA

CUIVRE A DOUBLAGE

PIERRE MATHES

Devenir de des usines à cuivre Vindobona

IMPRIMERIE LOUIS DE LAETZ

A.S.
03

F.A.S.

303

F.
3

ÉTUDES SUR LA CONSERVATION
DU CUIVRE A DOUBLAGE



REVUE A DOUBLAGE

LE 15 JANVIER 1888

REVUE A DOUBLAGE

REVUE A DOUBLAGE

É T U D E S
SUR LA CONSERVATION
DU
CUIVRE A DOUBLAGE

PAR
PIERRE MANHES

Propriétaire des usines à cuivre de Vedènes (Vaucluse)



LYON
IMPRIMERIE ALF. LOUIS PERRIN ET MARINET
rue d'Amboise, 6

1878

SOMMAIRE

- I. — De la détérioration des feuilles de cuivre à doublage.
 - II. — Des causes auxquelles on a attribué la corrosion du cuivre par l'eau de mer.
 - III. — Etudes et recherches des causes réelles de la corrosion des feuilles de cuivre à doublage.
 - IV. — Des moyens à employer pour obtenir une plus grande durée des feuilles de cuivre à doublage.
-

SOMMAIRE

Le présent ouvrage a pour objet de faire connaître les principes généraux de la morale, et de leur application aux devoirs de l'homme. L'auteur expose d'abord les notions fondamentales de la morale, et les principes qui en sont la base. Il traite ensuite des devoirs de l'homme en général, et des devoirs particuliers de chaque état de la vie. Enfin, il termine par quelques réflexions sur la morale en général, et sur la manière de la pratiquer.

Le premier livre est consacré à l'exposition des notions fondamentales de la morale, et des principes qui en sont la base. Le second livre traite des devoirs de l'homme en général, et des devoirs particuliers de chaque état de la vie. Le troisième livre termine par quelques réflexions sur la morale en général, et sur la manière de la pratiquer.

Comme fabricant de cuivre j'ai eu, depuis quinze ans, à exécuter d'importantes fournitures de feuilles à doublage en cuivre rouge pour la marine militaire française, et particulièrement pour le port de Toulon, plus rapproché que les autres de mes usines (1).

Ces fournitures m'ont amené à faire de fréquentes visites dans nos arsenaux, et chaque fois j'ai été frappé des plaintes incessantes que j'entends toujours formuler par les officiers et ingénieurs de la marine, sur le peu de durée des feuilles à doublage; ces plaintes devaient avoir et ont eu, en effet, pour conséquence, un redoublement de sévérité de la part des commissions de recette; j'ai vu maintes fois modifier, dans leur mode d'application, les épreuves prescrites par les cahiers des charges, et cela sans que des améliorations, des résultats positifs aient jamais pu être constatés.

En butte aux embarras que ne peut manquer de créer au fournisseur un pareil état de choses, je résolus d'étudier cette question du peu de durée des doublages, de rechercher d'abord quelle en est la cause et, s'il est possible, quel est le remède à apporter au mal. Le problème, en effet, me paraissait bien intéressant et surtout d'une énorme importance, car toutes les personnes un peu au courant des choses de la marine savent quelles économies réaliserait le budget de ce département si la durée des doublages de nos bâtiments pouvait être sensiblement prolongée.

(1) Les usines de Vedènes (Vaucluse).

J'ai hésité cependant à entreprendre l'étude d'une question ayant déjà fait l'objet de savantes recherches ; je me suis demandé s'il n'était pas téméraire à moi de prétendre traiter un sujet déjà bien étudié par des officiers et ingénieurs de la marine, beaucoup plus versés que je le suis dans l'art des constructions navales ; mais d'autre part, envisageant la question au point de vue métallurgique, ayant à ma disposition une des usines à cuivre françaises les plus importantes, je me suis vu placé dans les meilleures conditions pour les recherches, essais et expériences sans lesquelles une semblable étude est complètement impossible. Cette pensée m'a décidé à poursuivre le travail dont je publie les résultats, m'estimant heureux si j'ai pu par là contribuer dans une part, si faible qu'elle soit, à l'amélioration et à la conservation de notre matériel naval.

Je dois tout d'abord témoigner l'expression de ma plus vive gratitude à M. LEGRAND, sous-directeur des constructions navales à Toulon, qui a bien voulu me communiquer diverses études faites par le génie maritime sur la question des cuivres à doublage ; je dois aussi des remerciements à M. SCHLUMBERGER, ingénieur de la marine, en résidence à Lyon, et à M. F. SUCHET, négociant à Toulon, qui m'ont aussi procuré la connaissance de documents importants.

Mon travail s'adressant surtout à des personnes bien au fait de tout ce qui concerne la marine, je n'ai pas besoin de rappeler ici les motifs qui ont fait adopter l'application d'un doublage métallique sur les carènes en bois des navires, ni d'indiquer pourquoi le cuivre seul peut produire les résultats que l'on a voulu atteindre par cette application ; je dirai seulement que, dans un but d'économie, on a essayé plusieurs autres métaux, tels que le plomb, le zinc et enfin les alliages principaux du cuivre : le bronze et le laiton.

L'emploi du bronze n'a eu qu'une courte durée, mais le laiton est encore très-employé dans la marine marchande

et aussi pour quelques bâtiments secondaires de la marine militaire; l'économie seule motive cet emploi, le prix du laiton étant sensiblement moins élevé que celui du cuivre rouge; mais, quelque bien préparé qu'il soit, le laiton n'a jamais la durée du cuivre de bonne qualité; aussi ce dernier métal est-il aujourd'hui à peu près exclusivement employé par toutes les marines militaires des diverses puissances.

Par suite, je ne me suis occupé dans ces études que du doublage en cuivre rouge, et tout ce qui va suivre s'applique uniquement aux feuilles de ce métal.

Lyon, 1^{er} mai 1878.

PIERRE MANHES.

I.

De la détérioration des feuilles de cuivre à doublage.

Je n'ai pas l'intention de m'arrêter aux causes accidentelles qui peuvent amener des avaries plus ou moins graves dans le doublage d'un navire, telles que les chocs, les frottements produits par les abordages, le contact des ancres, des chaînes, etc...; ce sont là en effet des accidents qui ne rentrent pas dans la question dont je m'occupe. Je ne m'arrêterai pas non plus à l'usure produite par le frottement des feuilles contre l'eau, parce que l'effet destructeur de cette usure, dont la marche est du reste toujours fort lente, ne joue pas un rôle important dans la détérioration des doublages, et les feuilles sont à peu près toujours mises hors service bien avant qu'elles soient usées par le simple frottement.

La destruction des doublages est au contraire rapidement amenée par l'action corrosive que l'eau de mer exerce sur les feuilles de cuivre, et c'est cette question que je me suis proposé de traiter dans ces études.

Le mode dont se produit cette corrosion, son intensité, sa rapidité, varient du reste d'une façon très-étendue. Il arrive, la plupart du temps que, sur un même navire, telle feuille est attaquée à peu près uniformément sur toute sa surface, tandis que telle autre se trouve percée d'une

multitude de trous irréguliers, tantôt très-petits, tantôt de dimensions considérables; souvent même, et quelquefois après une courte navigation, une même feuille présente des parties percées à jour, tandis que, sur d'autres points, l'épaisseur primitive s'est conservée, sans altération sensible...

Par le séjour dans l'eau de mer, il se forme sur les feuilles de cuivre une couche verdâtre, pulvérulente, plus ou moins adhérente, qui est composée d'*hydro-carbonate* et presque en totalité d'*oxychlorure* de cuivre; la rapidité et l'uniformité de cette formation, la profondeur des corrosions qui en résultent, varient beaucoup suivant les feuilles.

Or, c'est uniquement à la formation de ces sels de cuivre qu'est due la corrosion rapide des doublages, du moins si l'on se place à un point de vue général; cette réserve demande une explication. En effet, dans la plupart des ports militaires ou marchands, joignant généralement des villes d'une certaine importance, les eaux sont notablement modifiées, dans leur composition chimique, par les matières diverses que les égouts des villes déversent dans ces ports; par suite, les doublages des navires qui y séjournent sont attaqués par des agents multiples, complètement étrangers à l'eau de mer dans sa composition normale. C'est ainsi qu'en Angleterre on a constaté la destruction extraordinairement rapide des doublages des bâtiments séjournant dans les docks de Londres, et les recherches entreprises pour en connaître la cause, ont démontré l'existence dans ces eaux d'une proportion notable d'*hydrogène sulfuré* (1). Nul doute que des constatations de ce genre n'amèneraient à des résultats

(1) Percy, *Traité de Métallurgie*.

identiques pour les ports français joignant des villes importantes, telles que Marseille, le Havre, Toulon, etc...

Ce sont là évidemment des faits isolés, mais j'ai cru devoir les signaler, parce que souvent on essaie la qualité des feuilles à doublage en les laissant pendant un temps plus ou moins long immergées dans les eaux des ports, et qu'il y a lieu, dans ce cas, pour l'exactitude des résultats comparatifs, de tenir compte des causes destructives dont je viens de parler; mais, dans le cours de ces études, je supposerai toujours l'action corrosive produite par l'eau de mer ordinaire en dehors de toute modification due à des influences locales.

La formation des sels, et surtout de l'oxychlorure de cuivre, est produite par l'action qu'exercent sur le métal, au contact de l'air atmosphérique, les chlorures contenues dans l'eau de mer. On a souvent constaté, dans la marine, que la détérioration des doublages est bien plus rapide dans certaines contrées que dans d'autres : c'est là, je crois, un fait tout naturel, qui s'explique très-bien par les différences de température des eaux sur les divers points du globe, et aussi par la quantité plus ou moins forte de sel que renferment les eaux de certaines mers.

Lorsque la corrosion des feuilles à doublage se produit d'une manière uniforme sur toute leur surface, elle est nécessairement lente, et les feuilles doivent être considérées comme de bonne qualité; il ne faut voir là, en effet, que le résultat naturel de l'action des chlorures de l'eau de mer sur le cuivre, action qu'il serait au moins superflu de vouloir chercher à éviter.

Malheureusement tel n'est pas le cas le plus fréquent; il arrive, au contraire, presque toujours, comme je l'ai déjà dit, qu'au bout de quelques années et souvent même de quelques mois, les feuilles sont couvertes de cavités

plus ou moins grandes, d'irrisations profondes, de trous traversant toute l'épaisseur, et, dans ces conditions, les doublages sont forcément mis hors de service.

De semblables effets tiennent évidemment à des causes spéciales, positives, mais qu'on n'a pu jusqu'ici déterminer d'une manière exacte, et cependant c'est par là qu'il faut commencer, si l'on veut porter remède à un état de choses déplorable, qui entraîne, dans la marine militaire surtout, à des dépenses considérables et à de grandes pertes de temps; il n'est donc pas étonnant, dès lors, que cette question ait toujours été considérée comme très-importante, et ait donné lieu à de nombreuses recherches.

Dans la marine anglaise, on a constaté que les doublages résistaient beaucoup mieux autrefois à l'action corrosive de l'eau de mer que maintenant; on est même parvenu à déterminer que la durée des feuilles de cuivre n'a pas été en diminuant peu à peu, mais s'est au contraire presque subitement modifiée vers les années 1832 à 1835; à cet égard, je ne puis mieux faire que de reproduire ici un tableau emprunté au *Traité de Métallurgie* du D^r Percy, qui l'a lui-même puisé dans les documents officiels de l'Amirauté anglaise.

TABLEAU DU DEGRÉ DE CORROSION

DES

DOUBLAGES PROVENANT DE DIVERSES VARIÉTÉS DE CUIVRE.

Expériences de juillet 1843 à décembre 1843.

NOMS DES NAVIRES.	STATIONS.	DATE	PERTE MOYENNE
		de la fabrication.	par an et par feuille.
Armada.....	Hamoaze....	1816	23.5
Fontaine.....	Plymouth...	1817	15.6
Chatham.....	Plymouth...	1817	9.3
Sémiramis.....	Plymouth...	1821	23.2
Nérée.....	Hamoaze....	1821	24.1
Armada.....	Mer.....	1823	21.2
Chatham.....	Hamoaze....	1825	16.1
Imprégnable...	Plymouth...	1825	18.7
Netly.....	Mer.....	1826	21.2
Beresphore....	Mer.....	1828	35.4
Stag.....	Hamoaze....	1829	42.5
Cyclop.....	Mer.....	1829	49.6
Phareflottant...	Jetée.....	1832	14.2
America.....	Hamoaze....	1832	63.8
Forth.....	Hamoaze....	1833	28.3
Grecian.....	Mer.....	1835	173.7
Falmouth.....	Mer.....	1837	35.4
Cyclop.....	Mer.....	1838	90.7
Nemrod.....	Mer.....	1838	147.3
Fort.....	Hamoaze....	1838-39	311.7
Endymion.....	Mer.....	1840	151.0

SUITE DU TABLEAU DE CORROSION.

NOMS DES NAVIRES.	STATIONS.	DATE	PERTE MOYENNE
		de la fabrication.	par an et par feuille.
Calcutta.....	Mer.....	1840	127.5
Vanguard	Mer.....	1840	25.5
Indus.....	Mer.....	1840	127.5
Clarence.....	Hamoaze....	1840	75.4
Valager.....	Mer.....	1841	207.7
Superbe.....	Hamoaze....	1842	37.7
R. Wilhiam....	Hamoaze....	1842	72.5
Pandora	Hamoaze....	1843	32.1
Melampis.....	Mer.....	1843	170.0
Melampis.....	Mer.....	1844	170.0
Persian	Hamoaze....	1844	118.2
Acorn	Hamoaze....	1844	184.2
Daring.....	Mer.....	1844	28.3

En examinant le tableau qui précède on est de suite frappé de l'énorme différence dans la diminution de poids produite par la corrosion que présentent les feuilles fabriquées dans la période de 1816 à 1832, et celles fabriquées de 1832 à 1844 : il est évident que les dernières étaient bien loin de valoir les premières.

Un pareil résultat étant constaté, on était naturellement amené à en rechercher les causes et une foule de propositions furent mises en avant. On rejeta tout d'abord la faute sur l'emploi des minerais étrangers, dont les premières importations en Angleterre coïncidaient avec cette date; on fit remarquer que, de 1816 à 1832, on avait

exclusivement employé, pour la fabrication des feuilles à doublage, les vieilles feuilles dont les arsenaux renfermaient des quantités considérables, au moment de la paix de 1815 ; enfin on accusa les fabricants d'employer des matières premières de mauvaise qualité, de ne pas épurer suffisamment le métal, etc..... L'Amirauté s'émut d'une question aussi intéressante pour une puissance essentiellement maritime, et, afin d'opposer au mal un remède énergique, le gouvernement anglais prit le parti de fabriquer lui-même ses cuivres à doublage ; une usine spéciale fut donc établie à cet effet à Chatham et placée sous la direction des ingénieurs de la marine royale. Il n'était certes guère possible de trouver une direction plus savante, le gouvernement avait, plus que personne, la facilité de se procurer des cuivres de premier choix, de s'attacher les ouvriers les plus expérimentés, et rien ne fut négligé pour arriver à une fabrication parfaite. On se crut dès lors certain d'une réussite complète et ce fut avec une immense surprise, une déception profonde que l'on constata, au bout de quelque temps, que les cuivres fabriqués à Chatham donnaient à la mer des résultats identiques à ceux des feuilles fournies précédemment par l'industrie privée. Si, dans cette entreprise du gouvernement anglais, le succès ne répondit pas à l'attente, c'est qu'à Chatham, comme dans les autres usines, on avait oublié que la première chose à faire pour porter remède au mal, est, avant tout, d'en déterminer la cause positive.

Il est probable qu'en France, les choses ont dû se passer à peu près de la même manière qu'en Angleterre, car j'entends toujours répéter dans nos arsenaux que les doublages actuels n'ont pas la même durée que ceux d'autrefois, mais, éclairé sans doute par l'exemple de nos voisins, le gouvernement n'a jamais voulu entreprendre lui-même

la fabrication des feuilles de cuivre à doublage et j'estime qu'il a agi fort sagement.

J'ai recherché si, dans la marine française, il a aussi été constaté que la qualité des cuivres à doublage se soit sensiblement modifiée à partir d'une époque exacte, mais il m'a été impossible de trouver un document aussi précis que celui que j'ai cité pour la marine anglaise. Cependant (et c'est du reste la seule indication sérieuse que j'ai pu avoir à cet égard) dans un rapport adressé au Ministre de la marine en 1854, M. Zéni, directeur des constructions navales, déclare qu'il a été remarqué par plusieurs de ses collègues que, depuis 1830, la durée des doublages qui était de 15 à 20 ans, est tombée à trois ou quatre : cette date, on le voit, coïncide assez bien avec celle où les mêmes résultats ont été constatés en Angleterre.

En résumé, il est certain que la détérioration rapide des feuilles de cuivre à doublage est uniquement amenée par les sels de cuivre qui se forment sur les feuilles au contact de l'eau de mer, lesquels produisent ces corrosions irrégulières et variées dont j'ai parlé; mais, avant d'étudier les moyens de remédier à un état de choses si grave, il faut, je le répète, rechercher tout d'abord à quels phénomènes on doit attribuer les variations si grandes que l'on constate dans la rapidité et l'importance de la formation de ces défauts.

II.

Des causes auxquelles on a attribué la corrosion du cuivre
par l'eau de mer.

Si, en effet, on examine les corrosions produites par l'eau de mer sur une feuille de cuivre, ayant fait un mauvais service, on est de suite frappé de l'irrégularité et de l'infinie variété de formes que présentent ces corrosions et on est naturellement porté à attribuer ces défauts à des irrégularités correspondantes dans la composition chimique ou les qualités physiques du métal; en dehors de là, en effet, il n'est pas possible d'expliquer logiquement cette action de l'eau de mer sur les feuilles de cuivre.

C'est donc dans cet ordre d'idées que l'on doit chercher les causes de la destruction rapide des doublages et par suite les moyens à employer pour la prévenir.

INFLUENCE DES MÉTAUX ÉTRANGERS.

Il serait puéril de contester les effets que peut produire la présence *en notables proportions* de métaux étrangers dans les cuivres destinés à la fabrication des doublages; ces métaux étant irrégulièrement disséminés dans la masse

du cuivre, la formation des sels deviendrait elle-même irrégulière et les feuilles présenteraient des corrosions analogues ; mais, je suppose ici la présence d'une quantité notable de métaux étrangers, ce qui ne peut être, surtout pour les doublages employés dans la marine militaire. Ainsi, en France, par exemple, le cahier des charges qui régit les fournitures des cuivres stipule que la pureté du métal sera vérifiée par l'analyse chimique et il n'est accordé de tolérance que jusqu'à concurrence maxima de dix millièmes de matières étrangères (1) ; dans le cours de mes recherches, j'ai fait et fait faire de nombreuses analyses sur des doublages de toute provenance, ayant fait un plus ou moins long et plus ou moins bon service et j'ai pu par là m'assurer que tous les cuivres livrés à la marine nationale remplissent les conditions de pureté imposées par le cahier des charges. Il m'a été affirmé qu'en Angleterre, la pureté des cuivres fabriqués est contrôlée d'une façon rigoureuse, dans l'usine même de Chatham, et que, comme en France, on ne tolère dans les feuilles à doublage que la présence de quelques millièmes de matières étrangères. D'autre part, cependant, les cuivres affinés par les procédés ordinaires ne sont jamais chimiquement purs ; ils ne renferment, il est vrai, que des proportions très-minimes de divers autres métaux, mais, même en si petite quantité, ces métaux pourraient peut-être exercer une certaine influence sur la marche de la corrosion à la mer : il importe donc de rechercher quelle peut être cette influence. A cet égard, il a été fait dans la marine française des expériences concluantes que je ne puis mieux faire que de reproduire ici : les résultats de ces expériences ont été

(1) Cette tolérance a été plusieurs fois modifiée et a varié de trois à dix millièmes.

puisés dans le *Mémorial du Génie maritime* et on peut par suite les considérer comme tout-à-fait officiels.

En 1849, une Commission spéciale, nommée par le Ministre de la marine, fut chargée de faire, dans l'arsenal de Brest, et sur des cuivres de diverses provenances, toutes les expériences qu'elle jugerait nécessaires pour déterminer les clauses à insérer à l'avenir dans les cahiers des charges pour les fournitures de cuivre à doublage; un rapport détaillé des opérations et de leurs résultats devait être ensuite adressé au Ministre.

La Commission commença par se procurer les feuilles de cuivre dont elle avait besoin pour ses expériences et opéra :

1° Sur des feuilles à doublage neuves et spécialement fournies pour la circonstance par quatre usines françaises, celles de Dangu, Romilly, Imphy et Biache;

2° Sur des échantillons du doublage du ponton le *Portefaix*, doublage appliqué sur ce bâtiment en 1836 et qui en 1849, soit treize ans plus tard, avait été trouvé dans un état de parfaite conservation; on pouvait donc le considérer comme type d'une bonne qualité;

3° Sur des feuilles provenant du doublage d'un navire portugais, doublage qui avait aussi été reconnu comme étant de qualité supérieure;

4° Sur des échantillons du doublage du vaisseau le *Tage*, dont les feuilles étaient complètement rongées après deux ans de service et que l'on pouvait dès lors prendre pour type d'un doublage de très-mauvaise qualité;

5° Enfin, sur un morceau de cuivre chimiquement pur et préparé pour la Commission, dans le laboratoire de la

pharmacie de Brest, puis forgé dans les ateliers des constructions navales de ce port (1).

La Commission fit appliquer sur des panneaux de bois de chêne des feuilles de cuivre provenant de chacune des quatre usines françaises que je viens de nommer et ces panneaux furent immergés dans la mer, où ils restèrent pendant une année; les qualités respectives des cuivres du *Portefaix*, du *Tage* et du navire portugais étant probablement connues, il était inutile de les soumettre de nouveau à une expérience à la mer. Au bout d'un an, les panneaux furent relevés, nettoyés et examinés avec soin; on constata, d'une manière précise et rigoureusement exacte, la perte en poids subie par chaque sorte de cuivre et des échantillons furent soumis à l'analyse chimique.

J'ai résumé dans le tableau suivant les divers résultats obtenus dans ces expériences.

(1) Au sujet de ce dernier cuivre, je dois faire remarquer combien il est regrettable que le rapport de la commission n'ait pas indiqué de quelle manière il avait été préparé, le mode de préparation pouvant notablement influencer les résultats des épreuves qui vont suivre. En l'absence de tout renseignement à cet égard, je crois pouvoir regarder comme très-probable que le métal avait été précipité de la dissolution d'un sel de cuivre, puis fondu et forgé.

DÉSIGNATION des CUIVRES.	ANALYSE CHIMIQUE						RÉSULTATS des EXPÉRIENCES.		
	PLOMB.	ARGENT.	FER.	ÉTAIN. ANTIMOINE	ARSENIC.	CUIVRE.			
Usine de Dangu.	0.355	0.067	Traces	0.127	Traces	99.451	Perte par m ^{re} carré, 0.315 g.		
Usine de Romilly	0.136	0.056	Traces	0.045	0.000	99.763	Id.	id.	0.229
Usine de Biache.	0.470	0.049	0.015	0.039	0.000	99.427	Id.	id.	0.144
Usine d'Imphy .	0.125	0.040	Traces	0.050	0.000	99.785	Id.	id.	0.119
Navire Portugais	0.204	0.035	Traces	0.030	0.000	99.731	Reconnu très-bon.		
Navire Portefaix	0.083	0.045	0.005	0.006	0.000	99.861	Bien conservé après 13 ans.		
Navire Tage ...	0.136	0.050	0.015	0.030	0.000	99.769	Usé au bout de 2 ans.		
Cuivre pur (1) ..	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100	Usure rapide et très-forte.		

(1) Ainsi que je l'ai déjà dit, ce cuivre pur avait été préparé au laboratoire de la pharmacie de Brest; pour expérimenter sa résistance à l'action de l'eau de mer, la Commission l'avait immergé pendant six mois, en même temps qu'un échantillon de chacun des cuivres ci-dessus. La perte en poids sur le morceau de cuivre pur fut trouvée de 0 k. 123 g^{mes}, tandis que pour les autres, elle variait de 0 k. 62 à 0 k. 105 g^{mes}.

Dans le rapport au Ministre qui suivit ces expériences, la Commission formulait ainsi son opinion :

« On voit tout d'abord que le titre des divers cuivres essayés est supérieur à 99 %, ils sont donc tous d'une bonne pureté commerciale, mais l'exemple du cuivre de *Dangu*, et surtout celui du *Tage*, sont là pour prouver que la pureté du métal est un caractère insuffisant pour accuser la bonne qualité d'un doublage.

« Le tableau précédent montre du reste que l'ordre d'impureté n'est pas d'accord avec l'ordre d'usure, puisqu'on voit que le cuivre du *Tage*, reconnu comme très-mauvais, est rangé, par sa pureté, entre les cuivres du *Portefaix* et du navire portugais, reconnus très-bons. D'un autre côté, les cuivres de *Romilly* et de *Biache*, qui marchent parallèlement pour l'usure, se trouvent très-éloignés l'un de l'autre pour la pureté, et comprennent entre eux le cuivre de *Dangu*, qui s'est pourtant plus usé que tous les deux.

« *Ainsi donc une plus grande pureté n'est pas un indice d'une moindre usure.* »

Telles étaient les conclusions de la Commission de Brest, en 1850; mais l'exemple du cuivre chimiquement pur, dont l'usure fut plus forte que celle de tous les autres, n'est-il pas encore plus concluant?

Cependant la Commission ne s'en tint pas là, et, voulant accomplir jusqu'au bout le mandat qui lui avait été confié, elle chercha ailleurs la confirmation des faits que ses propres expériences venaient de lui révéler d'une façon si positive, et, dans le rapport, elle appuie ses conclusions des témoignages suivants :

« Dans l'*Encyclopédie de Marine*, à l'article *doublage*, rédigé par Forfait (1), l'auteur appelle l'attention sur ce

(1) Ministre de la marine de 1799 à 1801.

fait que des doublages en cuivre parfaitement pur, ont cependant donné à la mer de très-mauvais résultats.

« L'*Encyclopédie britannique* du D^r Lardner nous apprend que sir H. Davy constata les faits suivants : « Les « doublages du navire le *Batave* et d'un yacht de Plymouth furent trouvés complètement conservés après « vingt-sept ans de service; le métal du premier renferme 1/300 de zinc et celui du second à peu près la même « quantité d'étain. Par contre, le doublage du *Tartar*, « complètement détruit en quatre ans, fut trouvé formé « de cuivre absolument pur. »

« Enfin M. Knowls, auteur d'une *Recherche sur les moyens de préserver les doublages de la marine britannique*, affirme que les essais entrepris pour purifier le cuivre, depuis que le gouvernement anglais fabrique lui-même ses doublages, ont eu pour effet de conduire à un déperissement plus rapide. »

Tels sont les témoignages cités par la Commission de Brest et qui, comme on le voit, coïncident parfaitement avec les résultats de ses propres expériences.

En 1851, la marine nationale française fit exécuter par l'usine de la Société d'Imphy, au Havre, une fourniture de feuilles à doublage, qui furent fabriquées avec des cuivres de Russie, marque Demidoff, cuivres qui ont toujours été considérés comme étant d'une très-grande pureté et d'une qualité tout-à-fait supérieure. Ces feuilles, en même temps que d'autres en cuivre ordinaire, prises dans les magasins du port de Cherbourg, furent appliquées, en avril 1854, sur la carène du vaisseau le *Saint-Louis*, qui fut dédoublé en mars 1857; les pertes en poids, constatées pour chaque sorte de feuilles, furent :

7 - 6 % du poids primitif pour le cuivre Demidoff.

7 % du poids primitif pour le cuivre ordinaire.

Ce résultat, auquel on était loin de s'attendre, conduisit à rechercher si la présence de quelques métaux étrangers ne serait pas la cause de ce phénomène, et l'on soumit à l'analyse chimique :

- 1° Des feuilles bien conservées en cuivre Demidoff ;
- 2° Des feuilles les plus usées en cuivre Demidoff ;
- 3° Des feuilles bien conservées en cuivre ordinaire ;
- 4° Des feuilles les plus usées en cuivre ordinaire ;
- 5° Un morceau du doublage de *la Bellone*, qui, après quatre ans de séjour à la mer, s'était trouvé transpercé ;
- 6° Un échantillon du doublage de la frégate russe *le Polkan*, qui était reconnu comme ayant fait un excellent service ;
- 7° Une feuille du doublage de la corvette brésilienne *Marinhera*, trouvée dans un parfait état de conservation après sept ans de navigation.

Des analyses faites avec beaucoup de soins, on arriva à cette conclusion, que tous les échantillons essayés étaient également d'une grande pureté commerciale et ne contenaient que des traces indosables de métaux étrangers au cuivre ; on remarquait cependant d'énormes différences dans le degré d'usure des diverses feuilles.

Je pourrais encore citer plusieurs expériences confirmant tous les faits qui précèdent, mais cela m'entraînerait trop loin, et la question me paraît du reste suffisamment éclaircie par celles qui précèdent ; je les ai choisies de préférence, parce que, faites par des ingénieurs de la marine nationale française, elles présentent, par cela même, des garanties spéciales de la plus parfaite exactitude (1).

(1) Ainsi que je l'ai déjà dit, les expériences que j'ai citées sont extraites du *Mémorial du Génie maritime*.

Il ne paraît donc pas possible qu'en présence des résultats que je viens de rapporter, des témoignages que j'ai cités, on puisse vouloir attribuer encore, dans les circonstances ordinaires, la corrosion plus ou moins rapide des doublages aux quantités si minimes de métaux étrangers que renferment les cuivres du commerce, et c'est ailleurs qu'il faut en chercher les causes.

INFLUENCE DES DÉFAUTS DE FABRICATION.

Les défauts de fabrication que l'on rencontre le plus ordinairement dans les feuilles de cuivre à doublage sont les pailles, les cendrures, les criques, les gravures et enfin les imperfections de décappage.

Les pailles affectent l'apparence de minces pellicules de cuivre, adhérentes à la feuille, mais faciles à soulever et à détacher au moyen d'une pointe d'acier; souvent alors on trouve sous les pailles une couche légère d'oxydure de cuivre formé pendant le réchauffage des feuilles, lorsque l'air a pu y pénétrer. Des causes nombreuses et variées peuvent produire les pailles : elles sont très-souvent le résultat de petites gouttes de cuivre que la maladresse ou la négligence des ouvriers laisse tomber, au moment de la coulée, sur des plaques déjà solidifiées; ces gouttes se collent sur la surface des plaques, y adhèrent fortement, et s'étendant ensuite par l'action du laminage, finissent par former sur les feuilles des pailles plus ou moins épaisses, plus ou moins grandes, suivant les dimensions des gouttes qui les ont produites. Souvent aussi, par suite d'un raffinage imparfait, d'un mauvais travail de cuivre, les plaques

renferment des soufflures, c'est-à-dire de petites cavités à peu près sphériques et généralement rapprochées de la surface; ces soufflures sont serrées, comprimées, mais jamais soudées par le laminage; elles s'allongent en même temps que la plaque, et finissent aussi par former des pailles.

Les cendrules sont produites par des cavités analogues, mais remplies de matières étrangères diverses, le plus souvent de cendre, de charbon provenant des débris de celui dont on couvre le bain de cuivre pendant le raffinage, de parcelles de terre réfractaire détachées de la sole des parois ou du four, de substances vitrifiées, résultat d'un enlèvement imparfait des scories, etc... Comme les soufflures, les cendrules sont le plus souvent situées près de la surface, mais quelquefois dans l'intérieur même des plaques, et en amincissant le métal, le laminage les fait découvrir; elles apparaissent alors à la surface et avec une pointe d'acier on peut facilement détacher les matières terreuses et pulvérulentes qu'elles renferment.

Les criques sont des déchirures produites à la surface et souvent même dans toute l'épaisseur de la feuille, et on peut les regarder comme un signe caractéristique de la mauvaise qualité du métal; lorsqu'en effet le cuivre n'a subi qu'un affinage imparfait, lorsqu'il n'a pas été amené à un degré de malléabilité suffisant, il reste dur, sec, et dans cet état ne peut supporter, surtout à froid, un travail de laminage un peu forcé; or, nous avons vu plus haut que les feuilles à doublage sont ordinairement polies à froid, entre des cylindres trempés. Si donc le métal est dans de mauvaises conditions de malléabilité, il se désagrège, pour ainsi dire, et présente alors des solutions de continuité souvent microscopiques, parfois visibles à l'œil

nu et affectant toujours la forme de stries, perpendiculaires au sens du laminage (1).

On dit qu'une feuille est gravée, lorsqu'après le décappage la surface, au lieu d'être unie, présente une foule de rugosités plus ou moins étendues, mais peu profondes, et dont la cause est généralement l'oxydation des feuilles pendant les réchauffages. Lorsqu'en effet elles ont été trop chauffées, ou chauffées dans de mauvaises conditions, l'oxyde formé à leur surface se détache sous la forme d'*écailles*, dont l'épaisseur est très-variable; si alors les ouvriers négligent de les enlever, elles s'impriment sur les feuilles pendant le passage au laminoir, et s'enlèvent ensuite par le décappage, en laissant autant de cavités sur la surface des feuilles; souvent ces *gravures* sont assez profondes pour que le polissage à froid ne puisse totalement les faire disparaître.

Enfin les imperfections de décappage sont des pellicules d'oxyde ayant résisté à l'action de ce décappage, et paraissant sur les feuilles comme des taches noires, brunes ou rouges, de différentes grandeurs; si à l'aide d'un grattoir on cherche à les enlever, on détache d'abord de l'oxyde de cuivre pulvérulent, et il reste ensuite une cavité sur la feuille. Généralement, pour décapper les cuivres laminés, on les humecte d'urine ou d'eau ammoniacale, on les chauffe au rouge sombre et on les plonge brusquement dans un bassin d'eau froide; or, quelques soins que l'on apporte à cette opération, il est rare que les feuilles en sortent parfaitement décappées, et, dans une fabrication de doublages soignée, on doit toujours faire suivre le

(1) Il est à remarquer que les criques, même nombreuses et profondes, peuvent exister sur des cuivres très-purs et bien affinés, lorsqu'ils ont subi pendant les réchauffages, l'action d'une température trop élevée; on dit alors que le cuivre *est brûlé*.

décappage à chaud d'un second décappage à froid par l'acide sulfurique étendu; souvent même, malgré cette opération, des feuilles conservent encore de petites taches d'oxyde, et il faut avoir recours à d'autres moyens pour les faire disparaître.

J'ai cru devoir entrer dans ces détails, un peu longs il est vrai, mais nécessaires, pour montrer que les défauts que je viens de décrire peuvent, par suite même de leur nature, être assez facilement évités avec des soins suffisants, et on peut donc les regarder comme les indices d'une fabrication mal conduite et peu soignée. De la description même de ces vices de fabrication, il est facile de déduire quelles sont les précautions à prendre pour les éviter, et je n'ai pas du reste à m'étendre ici sur ce sujet; cependant, il est une mesure générale d'une grande importance, sur laquelle je tiens à appeler l'attention; je veux parler de l'épaisseur des plaques coulées pour la fabrication des doublages. Généralement, dans les usines à cuivre, on prépare pour ce travail des plaques aussi minces que possible, dans le but de diminuer l'importance du travail de laminage; or, c'est justement le contraire qu'il faudrait faire. Il est facile de comprendre en effet que plus une plaque est épaisse, plus les défauts qu'elle peut renfermer, pailles, cendrules, etc..., sont obligés de s'allonger par un laminage plus souvent renouvelé, et plus, par suite, ces défauts tendent à diminuer d'importance et même à disparaître complètement. Le travail du laminage devient, il est vrai, un peu plus considérable, le prix de revient est par suite un peu augmenté, mais la qualité des produits est notablement améliorée.

Il me reste maintenant à voir quelle peut être, sur la marche de la corrosion à la mer, l'influence des vices de fabrication que je viens de signaler, et qui sont ceux que

l'on rencontre le plus fréquemment sur les feuilles à doublage.

Les pailles, cendrules et gravures ont pour effet de diminuer par place l'épaisseur déjà faible du cuivre, et, en supposant que la marche de la corrosion soit régulière, il est évident qu'une feuille présentant ces défauts sera localement percée et par suite hors de service, alors que la plus grande partie de sa surface se trouvera encore en bon état. En outre, le poli de la feuille n'étant plus uniforme, il en résulte autant de points où l'action corrosive de l'eau de mer peut agir plus librement, autant de points d'attache pour les incrustations sous-marines, et, dans de telles conditions, il n'est pas besoin d'expériences pour faire comprendre que la durée du doublage doit être considérablement diminuée.

Quant aux défauts de décappage, il est évident que, quoique d'une épaisseur moindre, ils doivent produire des effets analogues, et d'autant plus graves qu'ils portent en eux-mêmes un des éléments de la formation des sels de cuivre, l'oxygène.

Les criques enfin agissent encore de la même manière que les défauts précédents, mais en produisant une usure plus rapide, parce que dans ce cas, en effet, la corrosion ne s'exerce plus seulement à la surface, mais dans l'intérieur même du métal.

On voit par ce qui précède que toutes les défectuosités de fabrication peuvent avoir une influence considérable sur la durée des doublages, et cela parce qu'elles ont pour résultat inévitable de diminuer ou de détruire *la parfaite homogénéité du métal*, condition tout d'abord indispensable pour obtenir une complète régularité dans les effets de la corrosion.

L'influence destructive des défauts de fabrication étant

évidente, j'ai dû rechercher dans quelle proportion ces défauts existent en général sur les feuilles à doublage et spécialement sur celles livrées à la marine nationale française.

A cet égard, le cahier des charges, adopté pour les fournitures des feuilles de cuivre à doublage, s'exprime ainsi :

« Les feuilles présentées en recette devront être exemptes de cendrules, pailles, gerçures et autres défauts indiquant, dans les plaques soumises au laminage, l'existence d'impuretés extérieures ou de cavités intérieures. Pour s'assurer de l'absence de ces vices, la commission de recette éprouvera le nombre de feuilles qu'elle jugera convenable par les procédés suivants :

« 1° Faire bouillir de l'huile sur une des faces et examiner si cette huile ne traverse pas jusqu'à la face opposée ; le chauffage sera opéré au moyen d'un feu sans fumée ;

« 2° Décapper les surfaces d'une partie des feuilles à expérimenter en employant de l'acide nitrique, puis d'une autre partie en frottant avec la pierre ponce ; examiner ensuite, soit à l'œil nu, soit à la loupe, si elles ne présentent pas de cendrules, pailles ou gerçures. »

A leur arrivée dans les arsenaux, les feuilles sont tout d'abord choisies avec soin, examinées une à une ; toutes celles présentant la moindre défectuosité sont rebutées, et les épreuves précédentes sont faites sur un certain nombre de feuilles prises seulement parmi celles préalablement classées comme bonnes.

On a beaucoup critiqué l'épreuve de l'huile bouillante qui fut introduite dans la marine française vers 1830, et, si ces critiques ne sont pas fondées en ce qui concerne la nature même de cette épreuve, elles le sont, du moins dans une certaine mesure, pour son application, qui est toujours dif-

ficile et délicate, car il est bien certain que les résultats fournis par cette épreuve peuvent être largement modifiés par une foule de circonstances diverses. Des différences, même faibles, dans la température du chauffage, dans la durée de l'opération, peuvent exercer une influence considérable, et, lorsqu'on opère successivement sur un certain nombre de feuilles, il est bien difficile, pour ne pas dire impossible, d'être, pour toutes, dans des conditions parfaitement identiques.

J'ai vu bien des fois appliquer cette épreuve, j'ai pu en suivre de près les résultats, et voici à quelles conclusions l'expérience m'a fait arriver à cet égard : Mieux qu'aucune autre, l'épreuve de l'huile bouillante peut faire ressortir les défauts de fabrication existant dans les feuilles à doublage, et par conséquent on aurait tort, à mon avis, de la supprimer, comme cela a été plusieurs fois demandé ; mais il serait à désirer que la manière de l'appliquer soit mieux réglementée. La feuille de cuivre, en effet, ne devrait être soumise à l'action de l'huile que pendant un temps limité, car j'ai constaté que, dès que l'ébullition commence, tous les trous, criques et autres solutions de continuité dans le métal, sont déjà très-apparents ; si, au contraire, l'opération est trop prolongée ou la température trop élevée, il est à craindre que le métal, quoique parfaitement sain, soit peu à peu traversé : on connaît, en effet, les propriétés infiltrantes de l'huile, propriétés puissamment aidées par une haute température longtemps maintenue. Or, un pareil résultat aurait des inconvénients graves, car si l'administration doit prendre toutes les mesures propres à empêcher que des feuilles atteintes de défauts de fabrication puissent être admises en recette, il ne faut pas cependant que les commissions soient exposées à refuser des feuilles parfaitement bonnes.

Une sage réglementation de cette épreuve serait donc nécessaire.

Quoi qu'il en soit, on voit par ce qui précède que de grandes précautions sont prises pour éviter la réception de feuilles ayant des défauts de fabrication, et en présence de l'importance qu'ont ces défauts, on a parfaitement raison de se montrer difficile à leur égard. Or, n'est-il pas évident qu'avec de pareilles précautions, s'il peut encore se glisser dans les recettes quelques feuilles défectueuses, ce cas doit être assez rare, et les feuilles reçues doivent être, pour l'immense majorité, dans de bonnes conditions de fabrication; mais, dès lors, il n'est pas possible d'admettre que les défauts de fabrication soient la cause d'une corrosion qui, dans des limites plus ou moins étendues, atteint la presque totalité des feuilles. Si même, allant plus loin, je suppose que des feuilles défectueuses soient admises en recette, il est bien certain, en tous cas, que chaque feuille ne pourra présenter qu'un petit nombre de ces défauts ayant échappé aux agents chargés d'en faire la vérification, tandis que si l'on examine des feuilles ayant donné un mauvais résultat à la mer, on voit que les surfaces sont tellement criblées de corrosions qu'on a souvent de la peine à trouver un espace de quelques millimètres carrés qui en soit dépourvu. Je vais même plus loin et je ne crains pas d'affirmer qu'une fabrication de cuivre, si peu soignée, si mal conduite qu'elle soit, ne peut pas produire des feuilles ayant des défauts aussi nombreux que le sont les corrosions des cuivres à doublage.

De ce qui précède, il faut en un mot conclure, je crois :

1^o Que les défauts de fabrication ont pour les cuivres à doublage une très-grande importance et que leur résultat forcé doit être de diminuer considérablement la durée des feuilles qui en sont atteintes ;

2° Que, cependant, il est matériellement impossible que ces défauts puissent être sur les feuilles en nombre suffisant pour produire les corrosions innombrables que présentent les cuivres à doublage et qui font l'objet de ces études ;

3° Qu'enfin ces corrosions, telles qu'elles se produisent habituellement, tiennent par suite à d'autres causes que celles dont nous avons jusqu'ici examiné les effets.

ACTION DES COURANTS ÉLECTRIQUES.

J'aborde maintenant une question, pour ainsi dire à l'ordre du jour, car depuis quelque temps, en effet, j'entends très-souvent rejeter simplement sur la formation et l'action de courants électriques, le fait du peu de durée actuelle des cuivres à doublage; je puis même dire que c'est presque devenu une habitude. Il y a là une théorie nouvelle, par cela même séduisante, et au moyen de laquelle on s'est hâté d'expliquer un mal, bien constaté du reste, mais dont on n'avait pu reconnaître encore, d'une façon précise, la cause réelle.

Je vais donc examiner cette question et voir si elle a bien toute l'importance qu'on lui a attribuée.

Le fer et le cuivre sont à peu près les seuls métaux employés dans la construction des carènes de navires; or, si ces deux métaux ont des points de contact ou même de voisinage immédiat, il est évident qu'ils formeront au contact de l'eau de mer, autant de couples voltaïques, qui donneront naissance à un dégagement énergétique du fluide électrique.

Je dois faire remarquer tout d'abord que dans les constructions maritimes soignées on a toujours pris de grandes

précautions pour éviter le contact ou le voisinage de ces deux métaux ; mais en ne tenant pas compte de cela, en supposant sur la carène d'un navire l'existence de nombreux couples voltaïques, examinons quels pourront être sur le cuivre du doublage les effets des courants électriques produits par ces piles.

Toutes les personnes qui se sont occupées d'électricité savent que le fer est électro-positif par rapport au cuivre, d'où il résulte que, dans une pile de ce genre, le fer formerait le pôle positif et le cuivre le pôle négatif ; dès-lors c'est sur le fer seul que se porterait l'action destructive du fluide électrique ; l'oxydation du fer serait rapide et énergique, mais, loin d'en souffrir, le cuivre se maintiendrait dans un état parfait de conservation et de propreté. Quoique ce soient là des faits bien connus, indiscutables et qui n'ont pas besoin d'explication, voici quelques exemples qui les confirmeront :

« Sur les indications du physicien Davy, quelques personnes cherchèrent à mettre les doublages en cuivre à l'abri de l'usure, en plaçant de distance en distance, et à l'extérieur, des masses de fer en contact avec lui. Ces masses de fer et le cuivre baignés d'eau de mer devaient constituer un élément de pile dans lequel le fer, représentant le pôle positif, supporterait par conséquent une décomposition rapide, tandis que le cuivre resterait intact. Cette prévision fut accomplie de tous points et le cuivre fut préservé de la décomposition ; mais il se produisit en même temps un phénomène sur lequel on ne comptait pas, et consistant en dépôts des plus abondants d'herbes marines et de coquillages qui recouvrirent la carène. Ce fait provenait évidemment de ce que le cuivre étant mis à l'abri de la décomposition, les végétaux y trouvaient la base fixe indispensable à leur développement ; en ce qui

concerne les coquillages, ce développement était peut-être favorisé d'une manière exceptionnelle par l'accumulation vers le pôle négatif des sels calcaires provenant de la décomposition de l'eau de mer sous l'action de l'élément de pile (1). »

Davy avait aussi proposé l'application, de distance en distance, sur les feuilles de cuivre, de disques en zinc, et le résultat de cette expérience fut exactement le même qu'avec les blocs de fer, parce que le zinc aussi est électro-positif par rapport au cuivre.

En présence de ces faits, il est impossible d'attribuer raisonnablement la destruction des doublages à l'action du fluide électrique produit par le voisinage ou le contact du cuivre et du fer. Les partisans de cette théorie sont allés, il est vrai, jusqu'à prétendre que les divers métaux étrangers disséminés dans le cuivre forment entre eux des piles moléculaires qui amènent la corrosion des feuilles ; j'avoue que si une pareille hypothèse était exacte, il serait bien difficile, sinon impossible, d'arriver à fabriquer des doublages de bonne qualité ; heureusement il n'en est pas ainsi, et cette théorie, qui ne repose sur aucune expérience sérieuse, est réfutée par les faits eux-mêmes. Si, en effet, nous nous reportons aux expériences faites à Brest en 1849 (page 23), nous voyons que toutes les feuilles contenaient à peu près la même quantité de métaux étrangers, que ces métaux étaient toujours les mêmes, que toutes les feuilles, par conséquent, auraient dû souffrir également de l'influence de ces prétendues piles moléculaires, tandis qu'au contraire certaines ont donné d'excellents résultats et d'autres de fort mauvais. De plus, et cela est concluant, le cuivre qui s'est le plus

(1) *Traité de construction navale*, par A. de Freminville.

rapidement détérioré au contact de l'eau de mer (page 23), est l'échantillon de cuivre pur, pour lequel on ne peut certes pas invoquer l'action des piles en question, puisqu'il était complètement exempt de métaux étrangers.

En 1859, cette question fit l'objet d'une délibération du Conseil de la marine, qui s'exprime ainsi (1) :

« Quant à la théorie des piles moléculaires qui se formeraient dans les feuilles par la présence des métaux étrangers, et auxquelles on attribue une grande part des détériorations observées, elle est réfutée par les faits. Tous les métaux qui se rencontrent dans les minerais de cuivre et que le raffinage a pour but d'éliminer, sont électro-positifs par rapport au cuivre. Ils se rangent dans l'ordre suivant : zinc, fer, étain, bismuth, antimoine, le zinc étant le plus et l'antimoine le moins électro-positifs. Le laiton, composé de deux parties de cuivre et une de zinc, formerait donc la pile moléculaire la plus énergique ; or, c'est cependant cet alliage que le commerce emploie depuis plusieurs années avec avantage pour doubler ses navires, à l'exclusion de tout autre. On connaît la durée du bronze à doublage, elle est pour ainsi dire illimitée ; cet alliage formerait cependant une pile moléculaire qui, d'après le rang qu'occupe l'étain dans l'échelle ci-dessus, devrait être énergique. *Ce n'est donc pas dans cette théorie que l'on doit espérer de trouver l'explication des phénomènes auxquels sont dues les promptes détériorations des doublages.* »

Telles étaient les conclusions auxquelles la logique des faits amenaient les hommes les plus compétents de la marine française.

Je viens donc de passer en revue les causes principales

(1) *Mémorial du Génie maritime.*

auxquelles on a le plus souvent attribué le peu de durée des doublages, c'est-à-dire l'influence des métaux étrangers, celle des défauts de fabrication et enfin l'action des courants électriques; on a vu que, si chacune d'elle peut avoir une influence relative, il résulte de faits positifs, d'expériences concluantes, qu'on ne peut attribuer à aucune d'elles, d'une manière générale, les corrosions qui se produisent sur les feuilles de cuivre; il faut donc chercher ailleurs les causes du mal.

III.

Etudes et recherches des causes réelles de la corrosion des feuilles de cuivre à doublage.

Amené par les études précédentes à porter mes recherches dans un autre ordre d'idées, j'ai dû examiner avec soin les procédés d'affinage employés dans la métallurgie de cuivre, et voir si je ne trouverais pas dans les détails de ces opérations quelque éclaircissement sur la question que je m'étais proposé d'approfondir; les résultats de cet examen furent d'arrêter mon attention sur certains composés de cuivre qui jouissent de la propriété de se maintenir en dissolution dans le métal: je veux parler de deux combinaisons spéciales du cuivre avec l'oxygène et le carbone, combinaisons qui se produisent pendant les opérations d'affinage: l'*oxydure* et le *carbure* de cuivre.

Une description sommaire de ces opérations me paraît indispensable pour faire comprendre ce qui va suivre; je me bornerai du reste à la description de l'affinage des cuivres bruts, celle du traitement des minerais étant complètement inutile ici.

L'affinage s'opère dans un four à réverbère de grandes dimensions, chauffé à la houille, sur un poids de huit à dix tonnes de cuivre brut qui est fondu dans une atmos-

phère notablement oxydante et d'autant plus lentement qu'il est plus impur (1); après fusion complète on enlève, au moyen d'un rable, les scories qui couvrent le bain et on continue à faire agir l'air atmosphérique comme agent d'oxydation. L'épuration suffisamment économique n'est possible qu'en raison de la propriété que possède l'oxydure de cuivre formé à la surface de se dissoudre dans le métal, et il pénètre ainsi dans toute la masse du cuivre fondu, mélange que l'on favorise du reste par un brassage continu; l'oxydure est donc amené en contact intime avec les métaux étrangers et, leur abandonnant son oxygène, les transforme en oxydes qui montent sur le bain, où, aux dépens de la silice des parois et de la sole du four, ils forment des scories que l'on retire à certains intervalles. Lorsque l'oxydation des substances étrangères est complète, ou du moins à peu près complète, l'oxydure n'en continue pas moins à se dissoudre dans le cuivre, mais il s'y maintient en lui communiquant des caractères spéciaux, qui sont, avec raison, regardés comme un sûr indice de la pureté du métal; car on comprend en effet que plus le cuivre renferme d'oxydure en dissolution, plus

(1) L'opération que je décris ici est celle qui se pratique actuellement en Angleterre, en France, en Amérique et à peu près partout. La rareté et la cherté du combustible végétal ont fait peu à peu abandonner l'ancien traitement au petit foyer, que l'on ne rencontre plus que bien rarement et dans quelques contrées spéciales, telles que la Suède, l'Autriche, le nord de l'Espagne, etc...

Les cuivres bruts soumis à l'affinage contiennent en général de 95 à 98 % de cuivre pur.

En Angleterre ils sont le résultat du rôtissage des mattes produites par le traitement des minerais; en France ils sont importés de divers pays, mais la plus grande partie arrive du Chili, sous forme de *barres* au titre minimum de 96 %. On traite aussi sous le nom de minerai de *corocoro* des quantités importantes de cuivre natif en petits grains; ce minerai, dont la teneur varie de 70 à 90 %, n'a également besoin que d'une opération pour produire du cuivre malléable de très-bonne qualité.

on peut être certain de la complète élimination des métaux étrangers. Le cuivre très-chargé d'oxydure présente une cassure grenue, couleur rouge violacé; dans cet état il est dépourvu de toute malléabilité, et par suite impropre aux travaux de laminage ou de martelage; on ne peut lui rendre ses qualités essentielles que par la réduction de l'oxydure. Pour opérer cette réduction, après avoir couvert le bain de charbon de bois, on y plonge une perche de bois vert qui, par le dégagement des gaz de sa combustion, produit un bouillonnement énergique dont l'effet est d'accélérer beaucoup la réduction, en amenant, dans une certaine mesure cependant, toutes les parties du cuivre au contact du charbon qui couvre la surface; au moyen d'une petite cuiller on prend de temps en temps des échantillons qui permettent de suivre, d'une façon rigoureuse, la marche de la réduction, et l'on procède à la coulée lorsque l'échantillon présente les caractères du cuivre malléable, c'est-à-dire une cassure fine, soyeuse, et d'une belle couleur rose velouté; le cuivre est alors dans les meilleures conditions pour tous les travaux de laminage, martelage ou étirage, soit à chaud, soit à froid. Mais il y a un moment précis à saisir pour arrêter l'action de la perche, et si l'on dépasse un peu ce point, la cassure du cuivre redevient grenue, d'une couleur rouge-jaunâtre et, dans cet état, il perd de nouveau ses qualités utiles et n'est plus malléable; ce phénomène, produit par l'action prolongée du charbon, ne peut être attribué qu'à la formation de combinaisons du carbone.

On voit donc par ce qui précède que les cuivres du commerce, affinés par les procédés ordinaires, peuvent renfermer en dissolution soit du carbone, soit de l'oxygène, mais je dois ajouter que, non-seulement la présence du carbone est très-rare, mais même qu'on ne la rencontre jamais

dans les cuivres laminés. En effet, tandis que l'oxygène en faible proportion permet encore au métal de se bien comporter au laminage, surtout à chaud, le carbone au contraire lui enlève totalement sa malléabilité et il devient impossible de l'étirer en feuilles. Pour éviter cet écueil, d'autant plus à craindre que le charbon continue à agir à la surface pendant le temps de la coulée, les fondeurs ont toujours grand soin d'arrêter l'action de la perche et de couler, dès que la cassure de l'échantillon indique les caractères du cuivre malléable et alors que, comme on le verra tout-à-l'heure, le métal renferme encore une proportion notable d'oxydure.

Il résulte en effet de cette manière d'opérer que tous les cuivres doivent contenir de l'oxydure et même en proportion beaucoup plus forte que ne l'indique l'échantillon pris au moment de la coulée, parce que cet échantillon est toujours pris à la surface, au contact du charbon et par conséquent au point où la réduction est évidemment plus complète que dans la masse même du métal que cet échantillon ne peut dès lors représenter exactement, sous le rapport de la proportion d'oxygène restant dans le cuivre.

Le Dr Percy (1) a fait de nombreuses recherches sur des morceaux de cuivre laminé de toutes provenances et dans toutes ses expériences il a constaté dans les cuivres essayés la présence de l'oxydure, en proportions plus ou moins fortes, et il n'a pu trouver un cuivre affiné par les procédés ordinaires qui n'en renferme pas une certaine quantité; à la suite de ses études sur cette question, il arrive à la conclusion suivante : « Le tough pitch (2) contient toujours une certaine quantité d'oxydure qu'on ne

(1) Dr Percy, *Métallurgie du cuivre*.

(2) Les Anglais désignent ainsi les cuivres malléables ordinaires.

peut enlever sans déterminer l'aigreur, son existence dans le cuivre du commerce semblerait donc essentiel à sa malléabilité. »

Parmi les expériences faites à cet égard par le D^r Percy, je ne citerai que la suivante qui a une importance spéciale pour la confirmation de ces faits : « Du fil de cuivre (tough pitch), qui avait été exposé à l'action d'un courant d'hydrogène sec à une chaleur rouge, devint tellement fragile qu'on ne pouvait le plier une seule fois sans le casser; il avait de plus perdu tout éclat extérieur. On ne put lui rendre sa malléabilité qu'en le recuisant au rouge dans un courant de vapeur d'eau, qui n'exerce aucune action oxydante ou réductrice. *Cette fragilité semble due à la porosité occasionnée par la réduction de l'oxydule disséminé dans le cuivre.* »

Or, la présence de l'oxydule enlève au cuivre ses qualités utiles beaucoup plus à froid qu'à chaud et on sait que le fil de cuivre est étiré à la filière toujours à froid; aussi choisit-on pour cette fabrication les cuivres les plus malléables, ceux par conséquent renfermant le moins d'oxydule.

Cette expérience confirme donc pleinement la conclusion du D^r Percy et en présence de tout ce qui précède, on doit en effet admettre que tous les cuivres laminés du commerce renferment des quantités plus ou moins fortes d'oxydule disséminé dans le métal.

En l'état, il me reste à voir quelle influence la présence de ce composé peut avoir sur la destruction des feuilles de cuivre par l'action de l'eau de mer, et enfin à rechercher si l'on peut regarder l'oxydule comme la cause réelle de cette destruction.

L'influence de l'oxydule à cet égard me paraît pouvoir s'exercer de plusieurs manières :

- 1° En nuisant à l'homogénéité du métal ;
- 2° En facilitant la formation des sels de cuivre ;
- 3° En exerçant une action électro-chimique.

Nous avons vu en parlant de l'influence des défauts de fabrication (page 31) qu'une des premières qualités à rechercher, pour un bon cuivre à doublage, est l'homogénéité parfaite de la matière; il importe donc de voir si le cuivre renfermant de l'oxydure est réellement homogène.

Si l'on examine la cassure d'une plaque affinée pour le laminage, on y remarque, surtout vers le milieu de l'épaisseur, une multitude de points brillants, se présentant à la loupe comme autant de petites cavités sphériques, qui n'apparaissent plus dans la cassure de la feuille laminée, parce que l'action du laminoir les a fortement comprimées, mais il est évident que ces solutions de continuité du métal ne se sont pas soudées; on sait en effet que la soudure du cuivre ne peut être obtenue que par l'interposition d'un alliage spécial.

J'ai constaté que les cavités en question ne se rencontrent pas dans le cuivre *complètement* privé d'oxygène, dont la cassure est alors d'une couleur et d'un aspect parfaitement uniforme; c'est ce que j'ai obtenu en coulant du cuivre affiné au milieu d'un jet de gaz d'éclairage qui opérait la réduction et aussi par le procédé d'affinage décrit dans le paragraphe suivant. Sans vouloir prétendre que la présence de l'oxygène soit la cause de toutes les cavités que l'on peut rencontrer dans une plaque de cuivre affiné, on voit par ce qui précède qu'elle tend à diminuer d'une façon notable l'homogénéité du métal et doit par ce motif contribuer à affaiblir la résistance des feuilles à doublage à l'action corrosive de l'eau de mer, qui s'exercera certainement dans des conditions beaucoup plus actives et beau-

coup plus énergiques que sur un métal dont la texture moléculaire ne présenterait pas la moindre solution de continuité.

J'ai dit (page 41), que l'affinage du cuivre est fait sur un poids de 8 à 10 tonnes par opération; or, la coulée en plaques d'une telle quantité demande, on le comprend, un temps assez long pendant lequel il est impossible que la proportion d'oxydure dissout dans le cuivre ne se modifie pas plusieurs fois, soit par l'action de l'air qui pénètre toujours dans le four, soit par celle du charbon qui couvre le bain, et dès lors cette proportion ne peut être la même dans toutes les plaques d'une même fonte; il est facile du reste de s'en rendre compte en examinant la cassure de plusieurs plaques. A mesure en effet que la proportion d'oxydure augmente, la couleur du cuivre devient d'un rouge plus foncé et on y remarque, disséminées un peu partout de petites taches d'oxydure reconnaissables à leur couleur violacée; il y a là une preuve matérielle et évidente de l'irrégularité de la dissolution de l'oxydure dans le cuivre. Nous avons démontré plus haut (page 12) que la corrosion des doublages est due à certains sels de cuivre produits par les chlorures contenus dans l'eau de mer au contact de l'air atmosphérique qui fournit l'oxygène nécessaire à la formation de ces sels. Si donc le cuivre renferme en lui-même cet élément indispensable à la formation de tout sel métallique, l'oxygène, n'est-il pas évident que l'oxy-chlorure se produira bien plus rapidement? N'est-il pas évident que cette formation sera disséminée à la surface des feuilles comme l'est l'oxygène lui-même dans le métal? et comme conséquence enfin, n'est-il pas évident que les corrosions résultant de la formation des sels de cuivre auront la même apparence et se traduiront de la façon la plus irrégulière? Or, on le sait, c'est précisément ainsi que

se présente l'aspect d'une feuille à doublage ayant donné un mauvais résultat à la mer.

L'effet nuisible de la présence de l'oxydure s'explique donc parce que non-seulement il nuit à l'homogénéité du métal mais encore parce qu'il facilite la formation des sels de cuivre.

L'homogénéité du métal, je le répète, paraît être la condition essentielle d'un bon doublage, et M. Becquerel, membre de l'Institut, a publié dans les Annales du Génie maritime une notice sur l'altération des plaques de blindage et des feuilles à doublage, notice d'où j'extrais la phrase suivante :

« Le cuivre ne décompose pas l'eau hors du contact de l'air, mais avec ce contact, il s'oxyde et se combine avec l'acide carbonique qu'il contient; l'action est d'autant plus rapide que la surface métallique renferme plus de parties ne possédant pas le même état moléculaire. »

Il résulte donc de cela qu'il ne peut y avoir de bon cuivre à doublage que celui qui est d'une homogénéité parfaite, condition que ne peut certainement pas remplir le cuivre renfermant de l'oxydure.

Outre les effets si graves que je viens de signaler, la présence de l'oxygène dans le cuivre peut encore exercer sur les feuilles à doublage une action destructive importante que j'ai désignée sous le nom d'action électro-chimique.

Ainsi que je l'ai déjà dit, on a souvent cherché à expliquer la prompte détérioration des cuivres à doublage par l'action de l'électricité; on a attribué d'abord cette détérioration aux effets des courants électriques produits par le contact ou le voisinage du cuivre et du fer, puis à l'action des piles moléculaires formées par les métaux étrangers disséminés dans le cuivre : je crois avoir démontré

(page 38) le peu de valeur de ces théories et il me paraît inutile d'y revenir.

Mais il est une autre sorte de pile moléculaire qui n'a pas été assez étudiée, je veux parler de celle formée par le cuivre lui-même et son oxyde (1). Un officier distingué de la marine nationale française, étudiant les causes de la détérioration rapide des plaques de blindage des navires cuirassés, s'exprimait ainsi :

« On sait qu'un oxyde est toujours négatif à l'égard du métal qu'il renferme; la première tache de rouille formée fait donc avec le fer un élément de pile qui décompose l'eau; il en résulte alors un gaz qui électrise négativement se porte sur le fer qui l'est positivement et l'oxydation continue. »

J'emprunte à la notice de M. Becquerel, que j'ai déjà citée, la phrase suivante :

« Quand le cuivre contient des métaux alliés, ou lorsqu'il n'est pas homogène dans toutes ses parties, il en résulte alors une foule de couples voltaïques qui agissent avec d'autant plus d'énergie que la force de cohésion est moindre. »

J'ai déjà montré le peu d'importance qu'il faut attribuer aux couples voltaïques moléculaires produits par de petites quantités de métaux étrangers, mais il n'en est pas de même ici et je regarde comme parfaitement admissible l'action du couple formé par le cuivre et l'oxydure, effet du reste complètement analogue à celui observé pour les plaques de blindage; cette action est évidemment la même sur le cuivre que sur le fer et par suite de la dissémination de l'oxygène dans le métal, l'usure produite par

(1) *Conservation des plaques de blindage*, par M. F.-L. Roux, capitaine de frégate.

cette cause affecterait encore les formes si variées qui caractérisent les corrosions des feuilles à doublage.

Tels sont donc les effets que la présence de l'oxydule dans le cuivre peut produire relativement à l'usure des feuilles et ils me paraissent si rationnels que je n'hésite pas à attribuer la destruction plus ou moins rapide de ces dernières à la proportion plus ou moins grande d'oxydule que renferme le métal; mais ce n'est encore là qu'une opinion et pour qu'elle ait une valeur complète, il faut qu'elle soit confirmée par des faits et des expériences, ce que je vais essayer de faire.

Je dois tout d'abord faire remarquer que l'idée d'attribuer à la présence de l'oxygène dans le cuivre la destruction des feuilles à doublage n'est pas tout-à-fait nouvelle; plusieurs personnes ont appelé l'attention sur ce phénomène et malheureusement il n'a pas été tenu compte de cet appel.

Le D^r Percy, effleurant cette question, se borne à dire :

« On a vu qu'il y a des raisons de croire que le cuivre en plaques renferme toujours de l'oxydule, et comme il est disséminé plutôt que dissout dans le métal, il peut devenir une cause d'actions locales. »

On se rappelle les expériences faites au port de Cherbourg en 1851 (page 25); surpris de résultats auxquels on était loin de s'attendre, M. l'ingénieur Corrard-Lelesse, chargé de ces expériences, et habilement secondé par M. le pharmacien de la marine Besnan, eut déjà l'idée de rechercher si la présence de l'oxydule dans le cuivre ne serait pas la cause des phénomènes observés; ce qui va suivre a été puisé dans son rapport au Ministre de la marine (1).

(1) *Mémorial du Génie maritime.*

M. Corrard avait remarqué dans le poids primitif des feuilles des différences qui lui avaient paru trop considérables pour qu'on puisse les attribuer exclusivement aux légères variations d'épaisseur inévitables dans le laminage.

« Ces différences ne tiendraient-elles pas, dit-il, à des inégalités dans la densité même du métal? Les feuilles dont la densité se trouve diminuée, soit par un moindre écrouissage, soit par l'absorption dans la masse métallique de quantités variables d'oxyde de cuivre (1), ces feuilles ne seraient-elles pas plus sujettes que les autres à une prompte détérioration.

« Conduit par cet ordre d'idées j'ai rapproché les chiffres représentant à égale surface la perte des diverses feuilles, et j'ai reconnu qu'assez généralement les feuilles dont la perte à égale superficie avait été plus faible ou plus forte que la perte moyenne, étaient précisément celles dont le poids initial était plus faible ou plus fort que le poids moyen initial. Sur 56 feuilles examinées, 33 présentaient ce caractère; ce n'est que sur un petit nombre des 23 autres que l'exception à cette règle se trouva fortement tranchée; pour le plus grand nombre de ces dernières, l'exception est assez faiblement accusée pour qu'elle puisse être attribuée aux petites variations inévitables assurément dans l'épaisseur primitive des feuilles. »

MM. Corrard et Besnan recherchèrent d'abord la densité de six échantillons très-différents par les résultats qu'ils avaient donnés à l'usure, et obtinrent les chiffres ci-après.

(1) La présence de l'oxydure tend, en effet, à diminuer notablement la densité du cuivre. Karsten, ayant fabriqué à dessein du cuivre contenant 13 % d'oxydure, trouva que sa densité n'était que 8.0052, tandis qu'auparavant, au moment de la plus grande malléabilité, elle était de 8.7574.

DÉSIGNATION DU CUIVRE.	DENSITÉ.	ÉTAT DU DOUBLAGE.
Cuivre de l'étrave de <i>La Bellone</i>	8.804	Usure énorme et rapide.
Cuivre Demidoff du <i>St-Louis</i>	8.805	Perte superficielle considérable.
Cuivre ordinaire du <i>St-Louis</i>	8.842	Perte superficielle considérable.
Cuivre du <i>Polkan</i>	8.848	Cuivre soupçonné de bonne qualité mais non éprouvé par un long séjour à la mer.
Cuivre ordinaire du <i>St-Louis</i>	8.884	Perte superficielle peu importante.
Cuivre Demidoff du <i>St-Louis</i>	8.890	Perte superficielle très-faible, plus faible que pour la feuille précédente.

Après avoir rapporté ces expériences, M. Corrad continue ainsi son rapport :

« Ces résultats semblent prouver que, conformément aux présomptions précédentes, le cuivre le plus dense, c'est-à-dire le plus écroui (1) ou le plus exempt d'oxyde

(1) Je dois faire remarquer ici que l'écrouissage ne peut être la cause des différences de densité remarquées par M. Corrad, attendu qu'il est le même pour toutes les feuilles d'une même fabrication. En effet, avant le laminage à froid prescrit par le cahier des charges et qui produit l'écrouissage, les feuilles sont toutes affranchies à une dimension unique, puis allongées à froid jusqu'à ce qu'elles aient atteint les dimensions qu'elles doivent avoir. On conçoit dès lors que le degré d'écrouissage est le même pour toutes les feuilles.

absorbé dans la masse en fusion, est aussi celui qui donnerait le doublage le meilleur et le plus durable. Une pareille concordance me semblait renfermer un bien utile enseignement. »

On sait que souvent une même feuille présente des parties bien conservées, tandis que d'autres sont au contraire fortement détériorées; M. Corrard voulut rechercher la densité de plusieurs morceaux de ce genre, pris dans des feuilles en cuivre ordinaire et en cuivre Demidoff du *Saint-Louis*; l'ordre des densités croissantes fut le suivant :

1° Partie mal conservée d'une feuille en cuivre Demidoff qui a présenté la plus faible densité ;

2° Partie mal conservée d'une feuille en cuivre ordinaire ;

3° Partie bien conservée de la feuille Demidoff ;

4° Partie bien conservée de la feuille en cuivre ordinaire, représentant la plus forte densité ;

Ici encore ce sont les cuivres les plus denses qui ont donné les meilleurs résultats de conservation à la mer, et les présomptions ci-dessus exprimées reçoivent une constante confirmation.

Le rapport de M. Corrard fut soumis à l'examen du Conseil des travaux de la marine, et j'extrais ce qui suit du procès-verbal des délibérations de ce Conseil (1) :

« N'ayant rien trouvé dans les résultats de l'analyse chimique qui puisse rendre compte des différences de qualité constatées, M. Corrard s'est attaché à reconnaître, par la mesure des densités, si les différences de qualité ne proviendraient pas de la présence, dans les feuilles examinées, de quantités plus ou moins grandes de pro-

(1) *Mémorial du Génie maritime.*

toxyde de cuivre; les procédés employés au raffinage du cuivre noir justifient ce soupçon, et les résultats des expériences faites avec soin par MM. Corrard et Besnou, le *confirment pleinement*.

« On s'est souvent trompé, dit M. Dumas, sur la véritable densité du cuivre, parce qu'on a pris pour purs des cuivres souillés de protoxyde; Berzélius a trouvé les densités suivantes :

« Cuivre fondu 8.830

« Cuivre fondu en cylindre épais de 2 lignes. 8.846

— — laminé. 8.958

« La densité augmente avec l'érouissage, elle augmente aussi avec la pureté; la densité du cuivre rosette, très-chargé de protoxyde, est quelquefois de 8.5 seulement.

« Or les densités de M. Besnan varient de 8.804 à 8.890, la plus faible correspondant au cuivre usé le plus rapidement, la plus forte au cuivre le mieux conservé. Ce dernier chiffre est encore inférieur à celui qui représente la densité que doit avoir le cuivre pur, laminé, éroui, et *semble démontrer que pas un des échantillons essayés n'était exempt de protoxyde*.

« On comprend combien la présence de l'oxyde dans le cuivre doit accélérer la destruction des feuilles, en raison de la facilité avec laquelle ce corps se combine avec les acides carboniques et hydrochloriques et de son extrême division dans la masse. On comprend aussi comment sa répartition inégale dans les lingots peut rendre le cuivre hétérogène et donner lieu à ces corrosions striées et à ces perforations pour ainsi dire sporodiques, par lesquelles s'est toujours manifestée la destruction des cuivres de mauvaise qualité.

« Le Conseil s'associe donc complètement à la conclusion du travail de M. Corrard. »

Je n'ai pas besoin de faire remarquer toute l'autorité d'une opinion aussi nettement exprimée et émanant d'un Conseil composé des hommes les plus distingués de la marine militaire française ; cependant l'importance capitale de la question m'a engagé à faire encore moi-même une expérience sérieuse, afin de vérifier de nouveau l'exactitude de faits qui déjà pourtant ne paraissent pas pouvoir être mis en doute.

A cet effet, je fis préparer à Vedènes, et en ma présence, trois feuilles de cuivre à doublage, obtenues au moyen de plaques prises dans une même fonte, mais coulée chacune à une période distincte du raffinage, et renfermant par suite des proportions très-différentes d'oxydure. Après un pesage rigoureusement exact, ces trois feuilles furent exposées pendant un an à l'action de l'eau de mer, puis nettoyées avec soin, et la perte en poids, subie par chacune d'elles, minutieusement constatée :

Afin de les reconnaître, les feuilles avaient été marquées au poinçon des n^{os} 1, 2, 3.

N^o 1. — Le lingot qui servit au laminage de cette feuille fut coulé peu après le moment où commence la réduction de l'oxyde formé pendant la période précédente (1) ; il était donc presque au maximum d'oxydation ; sa cassure grenue, d'un rouge-violacé, présentait çà et là des irrégularités de coloration, montrant très-bien l'inégalité de la dissémination de l'oxydure dans le cuivre. Ce lingot fut très-difficile à laminier, le métal se fendait dans tous les sens, et ce n'est qu'avec de grandes précautions que j'ai pu obtenir un morceau de feuille de dimensions suffisantes pour mon expérience. La densité de cet échantillon

(1) Voir page 43.

était de 8.620, et après un an de séjour dans l'eau de mer la perte en poids pour cent a été trouvée de 5.810.

N° 2. — Cette feuille provenait du laminage d'une plaque coulée au milieu de la période de réduction, et quoique encore chargée d'oxydure, elle en contenait par conséquent beaucoup moins que la précédente. La cassure, encore un peu grenue, était cependant plus serrée que celle de l'échantillon n° 1, et la couleur d'un rose-mat uniforme. Au laminoir, il se produisit de nombreuses fentes sur les bords de la plaque, le métal était dur, mais enfin on put, avec des soins, obtenir assez facilement une feuille à doublage de dimensions ordinaires. Sa densité était de 8.710 et la perte en poids fut trouvée de 4.920 pour cent.

N° 3. — Cette plaque fut coulée après la réduction de l'oxydure et comme l'on procède d'ordinaire; elle représentait donc exactement le cuivre malléable du commerce; la cassure de l'échantillon était bien soyeuse, d'un beau rose-velouté, et le laminage se fit dans les meilleures conditions, sans aucunes fentes, le métal étant du reste parfaitement souple et ductile; sa densité était égale à 8.886 et la perte en poids fut trouvée de 1.830 p. cent.

En présence de résultats aussi concluants, confirmant d'une façon remarquable les études précédentes, il me paraît impossible de ne pas admettre que la présence de l'oxygène dans le cuivre est la cause réelle, je dirai même la seule cause à laquelle on doit attribuer d'une manière générale la destruction des feuilles de cuivre à doublage.

Je ne veux cependant pas terminer ce chapitre sans répondre à deux objections qui m'ont été faites et qui, en apparence au moins, ont une certaine importance.

1° Comment comprendre le mauvais résultat fourni par l'échantillon de cuivre pur employé dans les expériences de 1849 (page 23)?

2° Comment expliquer la différence de durée constatée entre les doublages fabriqués avant 1830 et ceux fabriqués depuis?

Au sujet de la première question, j'ai déjà fait remarquer combien il est regrettable que la Commission chargée de ces expériences ait négligé d'indiquer de quelle manière avait été préparé ce cuivre pur. En l'absence de toute donnée à cet égard, il est, je crois, raisonnable de supposer que précipité de la dissolution d'un sel de cuivre, le métal a été ensuite fondu en lingot, puis forgé. Or, on sait avec quelle facilité le cuivre en fusion absorbe l'oxygène; il y a formation d'oxydure qui reste en dissolution dans le cuivre dès qu'il ne peut plus se décomposer en abandonnant son oxygène à d'autres métaux; dans le cas d'un cuivre tout-à-fait pur subissant une simple fusion, il est presque impossible qu'il n'y ait pas formation d'oxydure, par suite de ce qui précède, et il est très-probable que l'échantillon en question en renfermait une notable proportion, ce qui explique son mauvais usage à la mer. Ce n'est là, je le répète, qu'une hypothèse, mais qui me paraît très-probable et bien rationnelle.

Reste la dernière question, qui est plus importante.

Nous avons vu en décrivant les procédés d'affinage, que l'oxygène est introduit dans le cuivre par suite de l'oxydation énergique que l'on fait agir sur le bain et au moyen de laquelle s'opère l'élimination des métaux étrangers; il en résulte donc évidemment que le cuivre doit

renfermer d'autant plus d'oxydule qu'il était plus impur avant l'affinage, et que par suite la période d'oxydation a été plus prolongée. Or, si l'on veut bien se reporter à ce que j'ai dit page 17, on verra que de 1816 à 1832, les doublages furent fabriqués exclusivement avec les vieilles feuilles dont les arsenaux renfermaient des quantités considérables au moment de la paix de 1815; on employait donc un cuivre déjà pur, qui subissait seulement pour être mis en plaques, une fusion et la dernière période de l'affinage, celle de la réduction de l'oxydule par le charbon et la perche, mais il n'était pas soumis à l'oxydation, ce qui eût été au moins inutile, puisqu'il n'y avait pas de métaux étrangers à éliminer. Il est bien certain que le cuivre ainsi obtenu ne pouvait contenir que des quantités très-faibles d'oxydule. Après cette époque au contraire, et depuis lors, quelle est la nature de la moyenne partie des cuivres employés à la fabrication des doublages? En Angleterre, les plaques destinées au laminage sont obtenues par l'affinage en une seule opération des cuivres bruts provenant du traitement des minerais, contenant de 95 à 97 % de cuivre pur et qui sont soumis à l'oxydation pendant un temps qui varie de 12 à 20 heures.

En France, pendant la durée de l'Empire et de la Restauration, on eut d'abord à traiter comme en Angleterre de grandes quantités de vieux cuivre, puis on employa des cuivres de Russie et de Suède qui arrivaient à l'état de lingots affinés et que l'on soumettait seulement à la fusion et à la réduction pour les transformer en plaques destinées au laminage. A partir de 1830 ou 1832 au contraire on commença à employer des plaques qui arrivaient tout affinées d'Angleterre et qui provenaient, comme je l'ai dit, du traitement du cuivre brut, puis on affina des cuivres en barres du Chili que l'on reçoit au titre de 96 % de

cuivre pur et que l'on affine aussi en une seule opération.

Je crois ces explications suffisantes pour démontrer que des cuivres ainsi traités, et pour lesquels une longue période d'oxydation est suivie d'une courte période de réduction, doivent nécessairement renfermer une proportion d'oxydure beaucoup plus forte que ceux qui ont subi cette réduction dans deux opérations successives, et il me semble que ces faits expliquent d'une façon logique la différence de durée constatée antérieurement aux années 1832 à 1835 (1); je les regarde donc comme une confirmation des expériences que j'ai citées à l'appui de ma théorie.

(1) A cette époque, dans les usines françaises, et probablement aussi dans les usines anglaises, on faisait l'affinage du cuivre dans de petits fours contenant seulement 2,000 kil. et même moins; dans un but d'économie la quantité a été successivement augmentée, et aujourd'hui on dépasse 40,000 kil. Or, il est certain que plus on opère sur une grande masse de métal, moins on peut être sûr d'obtenir un état chimique identique.

IV.

Des moyens à employer pour obtenir une plus grande durée
des feuilles de cuivre à doublage.

Je crois avoir par les études précédentes suffisamment démontré que l'on peut, comme cause générale, attribuer la détérioration rapide des feuilles de cuivre à doublage à la présence de l'oxydure de cuivre, irrégulièrement disséminé dans le métal; par suite, il est évident que la solution du problème consiste à produire du cuivre complètement exempt d'oxydure.

Je vais donc voir maintenant par quels moyens on peut y arriver.

Dans mes recherches sur cette question, j'ai d'abord et tout naturellement essayé d'obtenir ce résultat par les moyens ordinaires, c'est-à-dire en prolongeant l'action des agents réducteurs dans la dernière période du raffinage, telle qu'elle a été décrite page 43, mais toutes mes tentatives dans cette voie n'ont donné que des résultats complètement négatifs. Lorsque en effet le métal ne renfermait plus de traces d'oxydure, il n'était plus malléable, par suite de la présence des combinaisons de carbone, les feuilles se déchiraient au laminage et la plupart étaient couvertes de criques, incapables par suite de faire un service quelconque; lorsqu'au contraire l'action réduc-

trice était arrêtée un peu trop tôt, le cuivre était parfaitement malléable, mais contenait invariablement de l'oxygène que je retrouvais toujours par l'analyse chimique.

Abandonnant donc cette voie, je portai mes recherches dans un autre ordre d'idées et résolus d'essayer l'introduction dans le cuivre d'un autre corps ayant beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène et qui, agissant comme réactif, puisse, en s'oxydant lui-même, réduire les composés oxygénés du cuivre et amener ainsi une purification complète tout en n'introduisant dans le métal aucun élément pouvant nuire à ses qualités.

J'ai tout d'abord porté mon attention sur le phosphore, qui m'était déjà signalé par le bruit qu'ont fait, depuis quelques années, les bronzes phosphoreux, et c'est sur l'emploi du phosphore qu'ont porté mes premiers essais, qui, contre mon attente, ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant. Comme agent de réduction, le phosphore agit certainement d'une façon rapide et énergique, mais son emploi présente de graves inconvénients. Si, en effet, on l'introduit en nature dans le cuivre en fusion, il donne lieu à des explosions dangereuses, et, soit que l'on se serve d'un phosphate ou même d'un alliage préalable de cuivre et de phosphore, il est à peu près impossible d'obtenir un dosage exact; si la quantité n'est pas suffisante, il reste de l'oxygène dans le cuivre, et si elle est trop forte, le métal se comporte mal au laminage à chaud: il faudrait opérer alors complètement par le laminage à froid, qui n'est pas pratique et trop coûteux, et de plus il résulte de mes expériences que les feuilles de cuivre rouge contenant du phosphore donnent à la mer de fort mauvais résultats. J'ajoute cependant que mes observations ne s'appliquent qu'au cuivre rouge, et que je n'entends pas ici critiquer

le bronze phosphoreux que je n'ai pas spécialement étudié; je ne sache pas cependant que jusqu'à présent on ait quelque part adopté ce métal pour la fabrication des feuilles à doublage.

Après le phosphore, j'ai essayé l'emploi du zinc, qui m'était recommandé par un fait tout spécial et à peu près analogue. Dans l'affinage au creuset des cuivres doux destinés à la tréfilerie fine pour le trait d'or et d'argent faux, on a l'habitude d'ajouter toujours quelques millièmes de zinc, vers la fin de l'opération, dans le but de réduire les dernières traces d'oxydure en dissolution que peut renfermer le métal; on sait que ces cuivres sont doués d'une extrême malléabilité. Contrairement à mon attente, tous les essais que je fis dans ce sens ne me donnèrent que du cuivre excessivement fragile à chaud, et incapable de supporter le laminage. Des expériences de laboratoire me firent alors reconnaître que si quelques millièmes de zinc sont sans influence pour le travail à chaud dans les cuivres absolument purs, comme ceux employés pour la tréfilerie fine, ils ont au contraire une action très-nuisible dans les cuivres ordinaires du commerce qui, comme on l'a vu, renferment tous de petites quantités de métaux étrangers.

Les nouveaux procédés employés dans la métallurgie de l'acier me firent alors songer au manganèse, qui me parut réunir deux qualités essentielles pour ce que je cherchais : une grande affinité pour l'oxygène et une fixité presque absolue à la température de fusion du cuivre.

Il résulte des expériences nombreuses auxquelles je me suis livré :

1° Que le manganèse métallique ajouté en minime proportion au cuivre affiné, et à la condition d'un mélange intime, réduit complètement la petite quantité d'oxydure

qui reste alors dans le cuivre ; cette réaction produit un peu d'oxyde de manganèse, qui est promptement transformé en silicate au contact de la silice des parois et de la sole du four ;

2° Que si, pour être certain de la réduction complète de l'oxydure de cuivre, on est obligé de mettre un léger excès de manganèse, les quelques millièmes de ce métal qui restent dans le cuivre ne modifient en rien sa malléabilité, soit à chaud, soit à froid, et sont sans influence sur la marche de la corrosion par l'eau de mer. On a vu, du reste, page 19 et suivantes, qu'il en est de même pour les petites quantités d'autres métaux que contient toujours le cuivre ordinaire du commerce.

C'est donc à l'emploi du manganèse que je me suis définitivement arrêté comme agent de réduction des oxydes que renferme le cuivre affiné par les procédés ordinaires ; je vais d'abord décrire en quelques mots les détails de l'opération et je terminerai par les résultats des épreuves faites à la mer sur des feuilles de cuivre affiné au manganèse (1).

Pour introduire le manganèse dans le cuivre, je me sers d'un alliage préalable que je fabrique aujourd'hui d'une manière courante et auquel j'ai donné le nom de *cupro-manganèse* ; celui que je fabrique habituellement contient 75 % de cuivre et 25 % de manganèse.

Rien n'est changé à l'opération d'affinage telle qu'elle se fait habituellement et que je l'ai précédemment décrite, le traitement spécial ne commençant que lorsque le cuivre est complètement affiné et prêt à être coulé. On verse alors dans le cuivre la quantité voulue de cupro-manganèse préalablement fondue séparément dans un creuset de gra-

(1) J'ai fait breveter ce procédé en France et à l'étranger.

phite et sous une couche de charbon de bois; au moyen de la perche de bois vert on produit un brassage énergique pour faciliter ce mélange, on laisse reposer quelques instants pour que la réaction puisse s'achever et on procède à la coulée comme d'ordinaire.

Ainsi que me l'ont démontré de nombreuses et minutieuses analyses, le cuivre ainsi traité ne contient plus de traces appréciables d'oxyde, si la quantité de cupro-manganèse employée a été suffisante; il peut, il est vrai, rester alors quelques millièmes de manganèse dans le métal, mais, je le répète, ils sont sans aucune influence nuisible.

La cassure d'un lingot de cuivre affiné au manganèse présente un aspect remarquable indiquant une homogénéité parfaite telle que je ne l'ai jamais rencontrée dans aucun autre cuivre, et, ainsi que je l'ai dit page 46, on n'y voit aucune de ces petites cavités sphériques qui apparaissent comme des points brillants dans la cassure du cuivre affiné ordinaire.

Lorsque le cuivre a été bien affiné par les procédés habituels, la quantité d'oxydure qu'il peut encore renfermer est nécessairement faible, de sorte qu'il suffit d'employer une très-minime proportion de cupro-manganèse pour achever la désoxydation; l'expérience m'a montré que, suivant le degré d'affinage préalable, une quantité de 300 grammes à 1 kilog. au maximum de cupro-manganèse par 100 kilog. de cuivre est toujours largement suffisante pour faire disparaître les dernières traces d'oxydure. En pratique, je me suis arrêté à la proportion de 400 grammes par 100 kilog. de cuivre, et avec un peu d'habitude de ce mode de traitement, on obtient régulièrement une désoxydation complète.

Le cupro-manganèse revient à un prix relativement élevé, mais on voit que la quantité à employer est si mi-

nime qu'il n'en résulte qu'une augmentation tout-à-fait insignifiante sur la valeur des feuilles de cuivre.

Mon procédé permet donc de fabriquer, à peu près sans frais supplémentaires, du cuivre ne donnant à l'analyse aucune trace d'oxyde, et du reste on comprend aisément qu'il doit en être ainsi par le seul fait que ce cuivre renferme encore, après l'opération, un peu de manganèse métallique, qui ne pourrait s'y rencontrer en présence de l'oxygène.

Ce résultat obtenu, il ne me reste qu'à examiner comment se comportent à la mer les feuilles à doublage fabriquées avec le cuivre au manganèse, et voici le résultat des expériences que j'ai faites à cet égard :

Trois feuilles de cuivre furent laminées à Vedènes sous ma surveillance, avec des plaques prises dans une fonte de cuivre affiné au manganèse ; leur fabrication ne présenta, du reste, rien de particulier, le métal était doux, souple et se comportait bien au laminoir ; la densité moyenne du métal des trois feuilles était de 8.921 plus forte par conséquent que celle des feuilles employées dans mes expériences (page 56) ; à l'analyse chimique, le métal fut trouvé composé de :

Cuivre	99.810	} 100.000
Plomb	0.105	
Fer.....	0.005	
Manganèse.....	0.040	
Divers et perte	0.040	

Ces feuilles furent appliquées sur des panneaux de bois et restèrent pendant un an immergées dans la mer, puis furent retirées, nettoyées avec soin et leur examen donna les résultats suivants.

A leur sortie de l'eau, les feuilles étaient couvertes d'une couche de vert-de gris très-mince, adhérente et qui ressemblait assez à la patine d'un bronze antique ; après nettoyage, la surface des feuilles était unie, sans corrosions sensibles, ce qui suffit pour démontrer que l'usure avait été uniforme ; conformément enfin à ce qui arrive quelquefois, la malléabilité du métal n'avait pas été altérée, et les feuilles étaient aussi souples qu'au sortir de la fabrication.

Les pesées, faites avec une exactitude rigoureuse, donnèrent les résultats consignés dans le tableau suivant :

No des feuilles.	Poids primitifs.	Poids après nettoyage	Perte en poids par feuille.	Perte en poids par cent.
1	3.650	3.632	28 gr.	0.922
2	3.520	3.490	30 —	1.056
3	3.480	3.454	26 —	0.904

Si l'on compare ces résultats avec ceux indiqués page 56 pour la perte en poids pour cent d'une feuille de cuivre ordinaire, on voit de suite combien est importante la différence en faveur du cuivre au manganèse, si on compare la perte par feuille avec celles rapportées dans le tableau de la page 15, on remarquera qu'elle correspond à la moyenne de l'usure des feuilles regardées comme étant de très-bonne qualité.

J'ajoute que, dans mon opinion, un usage de plusieurs années donnerait encore des résultats plus satisfaisants en faveur du cuivre fabriqué par mon procédé. En effet, les feuilles qui ont servi à établir les chiffres du tableau de la page 15 étaient restées plusieurs années appliquées

sur les navires, et celles qui ont été employées pour mes expériences ne sont restées qu'un an à la mer; or, j'ai la conviction que c'est surtout dans le cours de la première année que l'usure est la plus forte, car lorsqu'une couche d'oxyde s'est formée sur toute la surface de la feuille, elle préserve le métal du contact immédiat de l'eau de mer et la décomposition chimique est alors moins rapide.

Ces résultats me paraissent concluants et je crois que l'on peut considérer comme suffisamment établi :

1° Que la destruction rapide et irrégulière des feuilles de cuivre à doublage par les corrosions produites par l'eau de mer est due à une certaine proportion d'oxydure de cuivre que renferme le métal;

2° Que les feuilles de cuivre affiné par le manganèse ne pouvant pas contenir d'oxydure, doivent comme conséquence donner à la mer une durée beaucoup plus grande.

Je termine donc ici mon travail; je le livre à l'appréciation des personnes que ces questions intéressent, certain que toutes les expériences qui pourront être faites, ne viendront que confirmer la parfaite exactitude de celles que j'ai faites moi-même.

Lyon, 1^{er} mai 1878.



