N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR DOCTEUR ~~DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE~~

PAR

ROBERT MONDON

Ingenieur Chimiste

Diplômé de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris

Chef du Laboratoire général et de la Fonderie

à la Société Anonyme des Fonderies, Laminoirs et Ateliers de Bache Saint Vaast

1re THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU DÉGAZAGE ET DE LA DÉSOXYDATION DES LINGOTS DE CUIVRE

2e THESE

Propositions données par la Faculté

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

Soutenues le *1935 devant la Commission d'Examen*

JURY { MM. G. CHAUDRON *Président*
LEFEBVRE
OUELLET } *Examinateurs*

N° D'ORDRE

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR ~~DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE~~

PAR

ROBERT MONDON

Ingénieur Chimiste

Diplômé de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris

Chef du Laboratoire général et de la Fonderie

à la Société Anonyme des Fonderies, Laminoirs et Ateliers de Biache-Saint-Vaast

1RE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU DÉGAZAGE ET DE LA DÉSOXYDATION DES LINGOTS DE CUIVRE

2E THÈSE

Propositions données par la Faculté

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

Soutenues le 18 OCT. 1935 *1935 devant la Commission d'Examen*

JURY { MM. G. CHAUDRON, *Président*
LEFEBVRE
ROUELLE } *Examinateurs*

PERSONNEL

Doyen	M. MAIGE	Botanique générale et appliquée.
Assesseur	M. MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
Professeurs honoraires	MM. HALLEZ.	
	CHATELET.	
	BARROIS.	
	BRUHAT.	
	FOSSE.	
	PASCAL.	
	PAUTHENIER.	
	PAILLOT.	
	BÉGHIN.	
	CHAZY.	
Maître de Conférences honoraire	M. QUINET.	
Professeurs	MM. SWYNGEDAUW	Physique et Electricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	PARISELLE	Chimie générale.
	BERTRAND	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et Géographie physique.
	DEHORNE	Histologie et Embryologie comparées.
	PRUVOST	Géologie et Minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	KAMPÉ DE FÉRIET.	Mécanique des Fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et Calcul des Probabilités.
	GALLISSOT	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	CAU	Physique expérimentale.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
Professeurs sans chaire	MM. DOLLÉ	Hydrogéologie.
	DUPARQUE	Pétrographie des Roches combustibles.
Maîtres de Conférences	MM. MAZET	Mécanique.
	LEFEBVRE	Chimie de la Houille.
	DECARRIÈRE	Chimie générale.
	FRANÇOIS	Chimie générale.
	HOCQUETTE	Botanique agricole.
	ROUELLE	Mécanique physique et Electricité industrielle.
	DUTERTRE	Géologie générale et Géographie physique.
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.
Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.	M. DONNART.	
Secrétaire honoraire	M. LEBRUN.	

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉGAZAGE ET DE LA DÉSOXYDATION DES LINGOTS DE CUIVRE

A Monsieur CHAUDRON

Très respectueux hommages.

A Monsieur GIRETTE

Directeur général et Président du Conseil d'Administration
de la Société Anonyme des Fonderies, Laminoirs et Ateliers
de Biache-Saint-Vaast

Respectueux et reconnaissant hommage.

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Dans la pratique industrielle courante, l'affinage du cuivre au four réverbère se réalise en deux phases.

La première consiste à oxyder les impuretés présentes et à les éliminer dans les scories. Dans la seconde on procède à la réduction par « perchage » du bain suroxydé.

A cet effet, le bain étant recouvert de charbon de bois, on introduit une perche de bois vert qui provoque un violent brassage facilitant la réduction.

La marche de l'opération est suivie par l'examen de cassures d'éprouvettes prélevées dans le bain. On arrête le perchage lorsqu'on a obtenu un aspect de la cassure déterminé par la pratique. Cet aspect correspond à une certaine teneur en oxygène au-dessous de laquelle les lingots obtenus montent dans les lingotières et sont très défectueux et au-dessus de laquelle les propriétés mécaniques sont altérées.

On a les mêmes difficultés lorsque l'on fond des cathodes de cuivre électro. Là encore, il faut consentir une certaine teneur en oxygène dans le lingot.

Le lingot de cuivre commercial contient donc juste assez d'oxygène (aux environs de 0.05 %) pour que les soufflures ne soient pas assez nombreuses pour altérer les propriétés mécaniques.

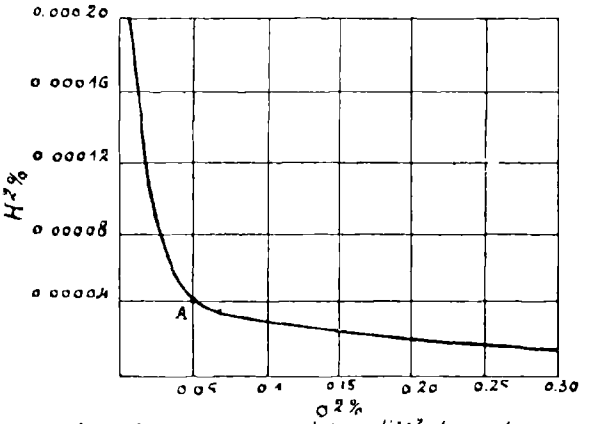
Un tel lingot n'est jamais parfaitement sain, la densité apparente est seulement de 8.3 à 8.7 alors que le cuivre pur laminé donne 8.95 ; il contient de nombreuses soufflures très fines réparties dans les dendrites de solidification et aux joints de grains.

De plus ce cuivre présente une très grande sensibilité à un recuit réducteur qui altère très fortement ses propriétés mécaniques.

Allen [1] a montré que les défauts des lingots de cuivre pur étaient dus à la présence simultanée d'hydrogène et d'oxygène et résultaient d'une réaction qui a lieu, au cours du processus de solidification, entre l'oxyde de cuivre Cu^2O et les faibles traces résiduelles de l'hydrogène, réaction qui produit de la vapeur d'eau.

$$H^2 + Cu^2O \rightleftarrows 2\,Cu + H^2O$$

L'oxyde de cuivre et d'hydrogène peuvent coexister en équilibre dans le cuivre fondu. La quantité d'hydrogène présente dans le cuivre fondu diminue lorsque celle d'oxygène augmente, toutes les autres conditions étant maintenues constantes.



Variations des quantités d'H^2 dissoutes en fonction d'O^2 dans le cuivre liquide
Fig. 1

La fig. 1 illustre ce résultat et montre la nécessité d'un contrôle sévère de l'oxygène au cours du perchage. En effet cette courbe relie la quantité d'hydrogène qui peut être présente dans le cuivre liquide, à une température donnée et pour une atmosphère de four donnée, avec la teneur en oxygène du cuivre.

Tant que la teneur en oxygène du cuivre est supérieure à 0.1 %, la quantité d'hydrogène est inférieure à 0,00002 %, quantité trop faible pour produire aucun défaut sérieux.

Les lingots obtenus présenteront un retrait à la solidification. Mais, comme au cours du perchage, la teneur en oxygène du métal diminue, celle en hydrogène monte graduellement, les lingots coulés présentent de moins en moins de retrait jusqu'au moment où ayant atteint une teneur

(1) *Journal of Institute of Metals*, 1930, 43-81.

en oxygène correspondant au point A de la figure 1, on obtient des lingots sans retrait, à surface plane. Au delà de ce point on voit qu'à une faible réduction de la teneur en oxygène correspondra un très fort accroissement de l'hydrogène. Une légère prolongation du perchage au delà du point A provoquera donc le phénomène du « superchage », les lingots monteront dans les lingotières et seront inutilisables. (Voir planche I, photos n°s 1, 2, 3).

Nous nous étions proposé de préparer des lingots de cuivre pur exempts de soufflures et complètement privés d'oxygène.

D'après ce qui précède, on pouvait d'abord songer à chasser les gaz en dissolution.

Certains auteurs ont indiqué qu'on pouvait améliorer la qualité des lingots de cuivre en chassant la majeure partie des gaz par barbotage d'un gaz inerte envers le cuivre fondu, tel que l'azote, l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, ou par fusion dans le vide avec pompage des gaz.

Nous n'avons obtenu dans cette voie aucune amélioration sensible.

Il restait à essayer la désoxydation totale. Or, si l'on y parvient facilement par l'emploi d'additions désoxydantes avant coulée, la plupart d'entre elles ont l'inconvénient d'altérer fortement la conductibilité électrique du cuivre.

Nous avons étudié de nombreuses additions et nous avons montré que grâces à certaines précautions il était possible d'obtenir des lingots de cuivre exempts de soufflures, complètement désoxydés et d'une excellente conductibilité électrique.

Nous avons présenté nos recherches dans l'ordre suivant :

I. — Techniques expérimentales.

II. — Etude du dégazage du cuivre.

III. — Etude de la désoxydation

IV. — Conclusions.

Nous prions M. Chaudron, Professeur à la Faculté des Sciences et Directeur de l'Institut de Chimie appliquée, de bien vouloir accepter nos plus vifs remerciements pour les conseils qu'il nous a prodigués au cours de ce travail.

Nous remercions également M. Girette, Président du Conseil d'Administration de la Société Anonyme des Fonderies, Laminoirs et Ateliers de Biache-Saint-Vaast, de nous avoir accordé l'aide morale et matérielle qui nous était nécessaire. Nous lui exprimons ici notre reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Méthode d'étude des lingots

Tous les lingots étudiés étaient obtenus à partir d'un même lot de cathodes très pures dont la composition moyenne était la suivante :

Cu	=	99.97
pb	=	0.000
Fe	=	0.001
Al	=	0.004
As, Sb		traces < 0.001
Cd	=	traces
Zn	=	0.000
Mn	=	0.000
Bi	=	traces
Ni	=	0.000
S	=	traces
O_2	=	0.018

Les lingots obtenus, nous déterminions, sur une portion, les propriétés mécaniques et la conductibilité électrique, après recuit en atmosphère ordinaire au four électrique ; puis, sur une autre portion nous faisions les mêmes mesures après recuit dans l'hydrogène.

En outre nous dosions l'oxygène et déterminions la densité apparente sur des échantillons prélevés dans les lingots bruts de coulée.

Les examens macro et microscopiques étaient aussi effectués.

CHAPITRE I

DOSAGE DE L'OXYGÈNE DANS LE CUIVRE

1°) Appareillage.

Nous avons employé l'appareil utilisé par HUGGETT [2] et représenté fig. 2 en remplaçant toutefois l'absorbeur à ponce sulfurique par un à anhydride phosphorique.

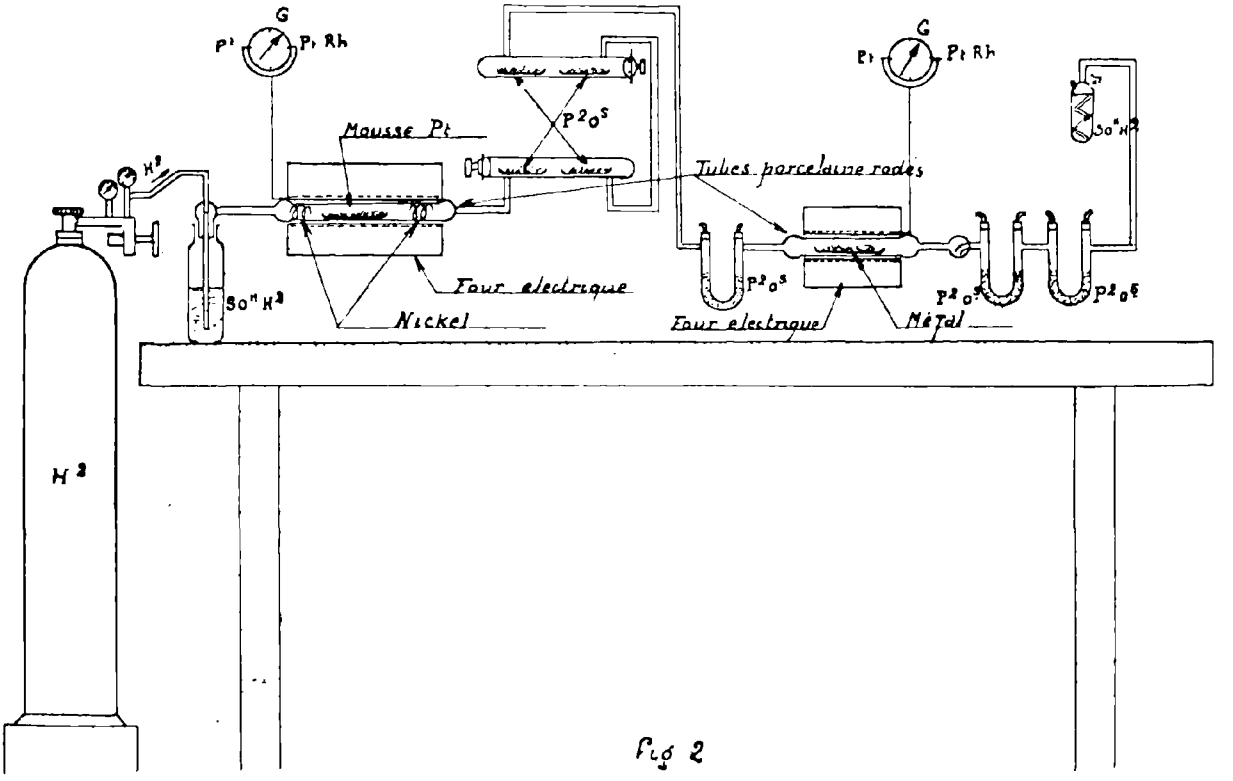


Fig 2

L'hydrogène était contenu dans une bouteille métallique et devait être au préalable privé de toute trace d'oxygène. Pour cela, le gaz, après avoir traversé un barboteur à acide sulfurique, passait dans un tube de porcelaine placé dans un premier four électrique chauffé à 800° et contenant des spirales de nickel et de la mousse de platine [3].

(2) HUGGETT. — *Annales de Chimie*. Xe série. Tome XI. Mai-Juin 1929.

(3) G. CHAUDRON et H. BLANC. — C. R. 175, p. 885, 1922.

Puis le gaz circulait dans une canalisation comportant quatre grandes nacelles remplies d'anhydride phosphorique, traversait un tube en U rempli de P^2O^5 pour arriver dans un tube en porcelaine placé dans un second four électrique où se faisait la réduction ; l'hydrogène sortant passait à travers deux absorbeurs à P^2O^5, le premier servant au dosage et le second de témoin, ce dernier était protégé de l'atmosphère par un barboteur Goutal à acide sulfurique.

2°) **Prélèvement de l'échantillon.**

L'échantillon était prélevé sur le lingot brut de coulée.

Pour éviter toute oxydation accidentelle, le lingot, préalablement coupé en deux longitudinalement, était foré à faible vitesse sous une couche d'huile. On prélevait ainsi un échantillon moyen qu'on débarrassait de l'huile par extraction à l'éther dans un appareil Soxhlet.

L'échantillon était ensuite conservé sous vide sulfurique.

Marche d'un dosage.

Nous faisions avant chaque dosage un essai à blanc. Le gaz passait à raison d'une bulle par seconde ; le premier four, de purification, était maintenu à 800°.

Dans le four de réduction on plaçait pour l'essai à blanc une nacelle vide et on chauffait à la température choisie que l'on maintenait pendant le temps choisi. On laissait refroidir dans le four et dans un courant d'hydrogène pur, puis on pesait les absorbeurs, le témoin n'a jamais accusé de variation de poids.

Pour les dosages, on opérait sur 10 g. de cuivre placés dans une nacelle.

Nous avons alors exécuté les essais suivants en faisant d'une part varier la température avec durée de chauffage constante et, d'autre part, en faisant varier le temps de chauffage à température constante.

Essais à température variable — Temps constant et égal à 3 heures.

1°) à 800°	O^2%	= 0.050
2°) à 900°	»	= 0.048
3°) à 1000°	»	= 0.045
4°) à 1100° (Cu fondu)	»	= 0.048

Essais à temps variable — Température constante et égale à 800°.

1°) 1 heure	O^2	= 0.012
2°) 2 »	»	= 0.025
3°) 3 »	»	= 0.050
4°) 4 »	»	= 0.048
5°) 5 »	»	= 0.049

Pour tous ces essais, les échantillons provenaient d'un même lingot à talons de Best Selected.

En définitive la réduction était complète à une température de 800° maintenue pendant 3 heures.

Erreur sur la mesure.

Les pesées pouvaient être considérées comme exactes au 1/10 de mmg.

L'absorbeur avait toujours un poids voisin de 100 g.

Si P était le poids de l'absorbeur au début de l'opération, P' à la fin de l'essai à blanc, on avait pour la valeur E de cet essai :

$$E = P' - P$$

et si P'' était le poids de l'absorbeur à la fin du dosage et x la masse d'eau fixée par l'absorbeur et provenant de la réduction de l'oxyde de cuivre, on avait :

$$E + x = P'' - P'$$

d'où

$$x = P'' + P - 2\,P'$$

l'erreur absolue sur x était donc

$$dx = \pm\ 0.0004 \text{ grammes}$$

et comme x était voisin de 5 mmg.

$$\frac{dx}{x} = \frac{0.4}{5} = \frac{8}{100}$$

En fin de compte, pour un cuivre ordinaire, la précision du dosage ne dépasse pas 10 %. Elle est encore plus faible pour des cuivres contenant très peu d'oxygène.

On peut améliorer la précision en opérant sur des masses de cuivre plus grandes. Mais déjà même sur 10 g. les résultats sont suffisamment constants pour permettre de déterminer l'ordre de grandeur de la teneur en oxygène.

CHAPITRE II

Mesure de la densité apparente

Nous nous sommes servis d'une balance de Curie.

Nous avons opéré comme suit :

L'échantillon, d'une trentaine de grammes, était suspendu par un fil fin au crochet de la balance.

Pour la mesure de la poussée, on amenait un récipient plein d'eau distillée, indépendant de la balance, sous le crochet, pour y plonger le corps suspendu à son fil.

Un trop plein permettait de garder le niveau constant dans le récipient,

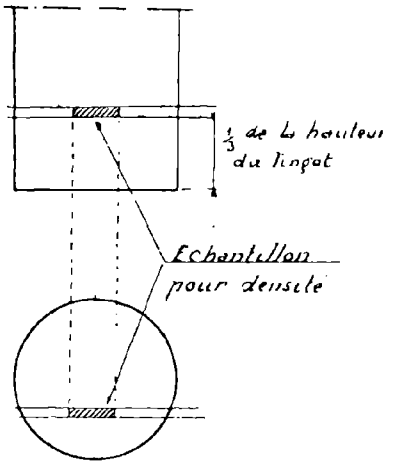


Fig 3

lequel était posé sur un support fabriqué spécialement dans ce but et placé dans la cage de la balance.

On pouvait ainsi obtenir une grande précision dans les mesures. On faisait la correction de poussée due à l'air et au fil de suspension et la correction de température, les densités mesurées étant ramenées à 0°, la densité de l'eau à 4°C étant prise pour unité.

Les échantillons pour densité ont toujours été pris au même endroit du lingot, comme l'indique le croquis fig. 3. Les examens microscopiques avaient lieu sur les mêmes échantillons. Toutes les mesures ont été effectuées, bien entendu, sur les lingots bruts de coulée. Les échantillons d'une trentaine de grammes étaient des parallélépipèdes à section carrée

d'environ 8 m/m. de côté. On les polissait sur toutes leurs faces de façon à éviter les accrochages de bulles d'air lors de la mesure de la poussée.

Ils étaient ensuite passés à l'alcool puis séchés dans un courant d'air.

Pour ramener les densités à o°, on a pris comme coefficient de dilatation cubique du cuivre :

$$K = 50.\ 10^{-6}$$

Si m est la masse réelle du volume d'eau déplacé à t°
si M est la masse réelle de l'échantillon,
si t est la température de l'eau et du corps au moment de la mesure,
si Vt est le volume du corps à t°
si V° est le volume du corps à o°,
si δ est la densité de l'eau à t°,
si δo est la densité de l'eau à o°,
On a, do étant la densité du cuivre à o° :

$$do = \frac{M}{Vo\ \delta o}$$

or

$$Vo = \frac{Vt}{1 + K\,t} = \frac{m}{\delta\,(1 + Kt)}$$

d'où

$$do = \frac{M}{m}\ \frac{\delta\,(1 + K\,t)}{\delta o}$$

$\frac{M}{m}$ est le rapport des masses réelles après correction de la poussée de l'air.

Par conséquent si M_1 et m_1 sont les masses apparentes obtenues au cours de la détermination de la densité, $\frac{M}{m}$ est donné par la relation

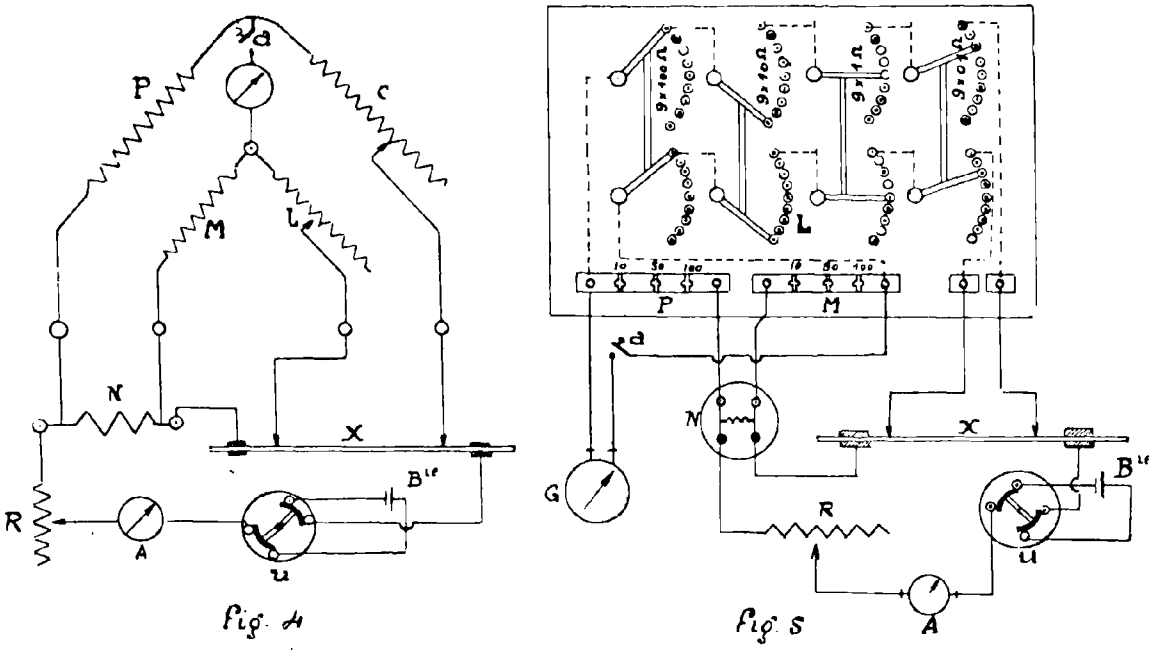
$$\frac{M}{m} = \left(1 - a + a\,\frac{m_1}{M_1}\right)\frac{M_1}{m_1}$$

dans laquelle (a) est la masse spécifique de l'air à la température de l'expérience.

La balance de Curie étant d'une sensibilité beaucoup plus grande que la balance hydrostatique ordinaire on pouvait calculer do à la troisième décimale.

CHAPITRE III

Mesure de la conductibilité électrique



La mesure était faite par la méthode classique du pont de Thomson.

Appareillage.

Nous nous sommes servis d'un pont Siemens. Avec cet appareil, nous comparions la résistance X à mesurer avec une résistance fixe soigneusement étalonnée N, dont, en outre, le coefficient de température était pratiquement négligeable.

Les deux jeux de résistances P et M étaient avec commutation par fiches. Les deux jeux de résistances O et L étaient avec commutation par manettes permettant de faire varier la résistance des bras de pont O et L par dixièmes d'ohms (Fig. 4 et 5).

Le galvanomètre était du type Desprez et Darsonval à miroir et les déviations du spot étaient observées sur une échelle millimétrique placée à 1 m. 50 du miroir.

La résistance à mesurer était placée sur un banc spécial permettant de fixer les connexions rapidement et de délimiter exactement la longueur du fil sur laquelle était faite la mesure. Grâce à un dispositif de déplace-

ment d'une paire de bornes de 10 en 10 cm., on pouvait mesurer les résistances sur des longueurs variant entre 20 cm. et 1 m. et pour des fils d'un diamètre de 1 à 10 m/m.

Afin de pouvoir faire varier la sensibilité du galvanomètre, nous intercalions dans le circuit de la batterie une résistance de charge, variable, R, et un ampèremètre A. Dans le même circuit était intercalé un inverseur de courant u. Dans le circuit du galvanomètre se trouvait un interrupteur a.

Dans le montage en pont de Thomson, les résistances des lignes d'amenée et des bornes de contact n'exercent aucune influence sur la précision de la mesure, pour autant que ces résistances soient négligeables devant les résistances P et M ou O et L. Les résistances des lignes d'amenée ne doivent pas, par suite, dépasser environ 0,01 ohm chacune ; de même aussi, tous les contacts entre bornes de connexion et lignes de liaison doivent être exécutés soigneusement [4].

La ligne de liaison entre la résistance étalon et la résistance à mesurer doit être choisie aussi courte et aussi épaisse que possible.

Echantillons pour la mesure des résistivités.

Dans les lingots bruts de coulée, nous prélevions la partie centrale, comme il est indiqué fig. 6.

Cette partie d'une épaisseur de 35 m/m. environ était laminée à chaud à 8 m/m., puis on y prélevait des barres à section carrée de 8 m/m. de côté, qui, après dégrossissage au laminoir à cannelures, étaient tréfilées à un diamètre de 5 m/m.

C'est sur ces fils préalablement recuits que nous déterminions la résistivité.

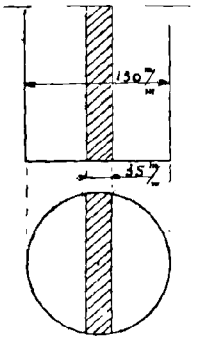


Fig. 6

Conditions observées dans les mesures.

Pour tous les fils on mesurait la résistance sur une longueur utile de 50 cm.

La résistance étalon employée avait une valeur de 0.0001 ohm.

Pour la mesure on fermait d'abord le circuit de la batterie, puis celui du galvanomètre, et l'on réglait le jeu de résistances O, L pour obtenir l'équilibre.

A l'équilibre

$$X = O \frac{N}{P}$$

(4) *Zeitschrift f. instrumentenkunde*, 1903, p. 35 et 65.

On faisait une seconde mesure en inversant le courant et on prenait pour O la moyenne des deux valeurs trouvées. Par construction O = L et nous prenions toujours :

$$M = P = 100 \text{ ohms.}$$

On avait donc :

$$X = O.\ 10^{-6} \text{ ohms.}$$

La lecture de O donnait donc directement la résistance du fil en microhms.

Sensibilité.

Comme au cours de toutes nos mesures, X et par conséquent O variaient relativement peu, que M et P restaient constants, la sensibilité était surtout fonction de l'intensité du courant dans le circuit de la batterie.

Il y a intérêt à ce point de vue à utiliser la plus forte intensité possible sans aller cependant jusqu'à un échauffement perturbateur.

Une intensité de trois ampères nous a donné satisfaction en nous permettant d'apprécier sur O une variation de 1/20 d'ohm.

Influence de la température.

Les mesures étaient ramenées à la température de 20° à laquelle on rapporte généralement les conductibilités électriques.

La température du fil au cours de la mesure était déterminée au moyen d'un thermomètre à réservoir très fin placé contre le fil.

Nous avons pris comme coefficient de température moyen pour le cuivre dans les limites de température utilisées, la valeur :

$$\alpha = 0.00428 \text{ par ohm et par degré.}$$

Plusieurs vérifications effectuées en déterminant la résistance du même fil à des températures différentes nous ont donné un très bon accord avec ce chiffre.

L'étalon international de conductibilité dont par définition la conductibilité électrique $\gamma = 100$ à 20° a une résistivité de

$$\rho = 1.7241 \text{ microhms/cm/cm}^2 \text{ à } 20°$$

Précision sur la mesure.

On a : $$\rho = R\,\frac{S}{L}$$

l'erreur sur ρ est :

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dR}{R} + \frac{dS}{S} + \frac{dL}{L}$$

l'erreur sur R provient de l'erreur d'étalonnage des résistances de mesure qui est négligeable, et de l'erreur due au manque de sensibilité du galvanomètre. Nous avons vu qu'en choisissant convenablement l'intensité du courant on pouvait apprécier le 1/20 d'ohm sur O.

Dans les conditions de nos mesures l'erreur sur R était de l'ordre de 1/10000, donc négligeable devant celles commises sur S et L

$$\frac{dS}{S} = 2\,\frac{dD}{D} \quad \left(D = \text{diamètre au fil.}\right)$$

On mesurait D au 1/100 de m/m. D = 5 m/m.

$$\frac{dS}{S} = 2/500 = 4/1000.$$

L était déterminé à 0.5 m/m près (L = 50 cm.)

$$\frac{dL}{L} = \frac{0.05}{50} = 1/1000.$$

D'où

$$\frac{d\rho}{\rho} = 5/1000$$

Précision suffisante pour nos mesures.

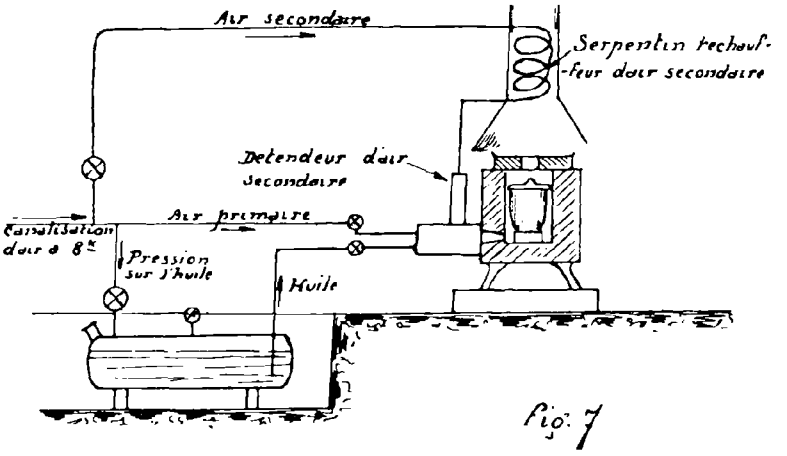
Chapitre IV

PROCÉDÉS DE FUSION ET DE COULÉE

Dans la majeure partie des cas, nous avons opéré sur des charges de cuivre de 20 kilos, quantités relativement élevées mais qui avaient l'avantage de nous rapprocher des conditions de la marche industrielle de fusion au creuset.

Four. — Nous nous sommes servis, pour fondre ces charges, d'un four à huile muni d'un brûleur « Etna ».

Ce four était alimenté par un réservoir d'huile placé dans le sol et maintenu sous pression à 4 kilos par une canalisation d'air comprimé qui



alimentait en outre le brûleur en air primaire pour la pulvérisation de l'huile. L'air secondaire, nécessaire à la combustion, était aspiré naturellement par le jet pulvérisé et réglé par un orifice à papillon.

La puissance de chauffe du four se révélant insuffisante, nous l'avons améliorée en augmentant, par soufflage, le débit de l'air secondaire et en réchauffant ce dernier par passage dans un serpentin placé dans la hotte du four. Fig 7. Le four ainsi modifié nous permettait de fondre et couler en une heure nos charges de 20 kilos de cathode.

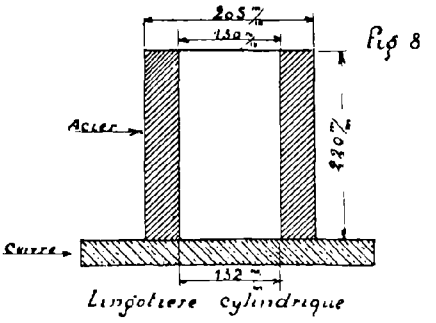
Creusets. — Nous avons utilisé des creusets de graphite Rousseau qui supportaient de 7 à 8 fusions.

Les creusets neufs étaient recuits avant emploi.

Les fusions ont toujours été conduites avec creuset fermé soigneusement par son couvercle afin d'éviter toute action de la flamme sur la charge.

Le métal était protégé de l'oxydation par l'emploi d'un flux d'anhydride borique.. Nous ajoutions 400 gr. d'acide borique cristallisé, partie au fond du creuset avant le chargement, partie en saupoudrant les morceaux de cathodes après le chargement. Au cours de la fusion les morceaux passaient ainsi au travers du flux.

Lingotières. — Nous avions réalisé une lingotière cylindrique en acier avec une légère dépouille pour permettre un démoulage facile. Cette lingo-



tière reposait sur une plaque d'assise en cuivre, fig. 8. Aucun enduit ne garnissait la paroi de la lingotière.

La plaque d'assise était protégée par un enduit de cendres d'os pour éviter la soudure du lingot à la plaque.

Plus tard, pour diminuer la turbulence de la coulée, nous avons employé une lingotière à plaques qui pouvait osciller sur des tourillons depuis la position horizontale jusqu'à la position verticale.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DU DÉGAZAGE DU CUIVRE

La méthode qui consiste à expulser les gaz en solution dans un bain métallique par l'envoi d'un courant gazeux inerte envers lui fut essayée tout d'abord pour l'aluminium et ses alliages, par ROSENHAIN et ARCHBUTT [5], GROGAN et SCHOFIELD [6], TULLIS [7], HANSON et SLATER [8], qui trouvèrent qu'un barbotage d'azote seul ou, mieux, en mélange avec du chlore ou des chlorures volatils conduisait à des lingots très sains.

PRYTHERCH [9] essaya d'étendre la méthode au cuivre et trouva aussi une amélioration marquée de la densité des lingots après traitement par l'azote. Il n'obtint cependant pas de lingots parfaitement sains.

ALLEN [10] montra que l'azote, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone permettaient de chasser suffisamment les gaz en dissolution pour qu'il fût possible, en l'absence d'oxygène, d'obtenir des lingots sains.

A) Essais de dégazage avec coulée en lingotière cylindrique

Nous avons repris la question en faisant barboter divers gaz ou mélanges de gaz dans un bain de cuivre fondu et en étudiant les propriétés des lingots obtenus.

Nous avons essayé successivement, l'azote pur, l'anhydride carbonique pur, les mélanges $N^2 + Cl^2$, $CO^2 + Cl^2$, $CO^2 + N^2$.

(5) *J. Inst. Metals*, 1925, 33, 227, 243.
(6) *J. Inst. Metals*, 1932, 49, 321 ; 1933, 51, 123.
(7) *J. Inst. Metals*, 1928, 40, 55.
(8) *J. Inst. Metals*, 1931, 46, 187.
(9) *J. Inst. Metals*, 1930, 43, 73.
(10) *J. Inst. Metals*, 1930, 43, 81.

Dans chaque cas on fondait 20 kilos de cathode, en morceaux de petites dimensions pour obtenir une charge compacte et l'on protégeait le métal de toute oxydation accidentelle par l'emploi d'un flux d'anhydride borique.

Avant coulée on faisait passer le courant gazeux, on relevait la température du bain avec une canne pyrométrique protégée par une gaine réfractaire préalablement chauffée, puis on épaississait le flux par addition de sable, afin d'éviter de l'entraîner à la coulée, et on coulait dans la lingotière cylindrique précédemment décrite.

L'azote pur était obtenu à partir d'azote industriel comprimé contenant toujours de l'oxygène et qu'on purifiait en le faisant passer dans deux longs tubes chauffés électriquement à 800° et remplis de tournures de cuivre.

L'anhydride carbonique employé était l'anhydride liquide à 40 kilos.

Le chlore était produit par action de l'acide chlorhydrique sur l'hypochlorite de sodium. Après passage dans une colonne à ponce sulfurique, il se rendait dans un mélangeur à acide sulfurique où arrivait en même temps soit l'azote, soit l'anhydride carbonique. On obtenait ainsi les mélanges N^2+Cl^2, CO^2+Cl^2, N^2+CO^2 à 50 % environ.

Le gaz ou le mélange de gaz était introduit dans le bain liquide par l'intermédiaire d'un tube de silice fondue. La durée du barbotage était de cinq minutes, des essais préliminaires nous ayant montré qu'on n'obtenait pas de meilleurs résultats en prolongeant le barbotage.

Les résultats sont donnés Tableau 1.

On voit qu'on n'a obtenu en aucun cas un lingot rigoureusement sain bien que les densités soient assez élevées. (Voir planches II et III).

Après recuit en atmosphère ordinaire, les propriétés mécaniques sont satisfaisantes, ainsi que la conductibilité électrique.

Tous ces lingots contiennent de l'oxygène visible au microscope sous forme de Cu^2O et le recuit dans l'hydrogène abaisse fortement les propriétés mécaniques et la conductibilité électrique ; la cassure, soyeuse après le recuit ordinaire, est couleur brique après recuit dans H^2. Au microscope on observe nettement l'altération intercristalline provenant de la réduction du Cu^2O (voir planche III).

B) Essais de dégazage avec solidification dans le creuset

Soupçonnant que la majeure partie de l'oxygène trouvé dans les lingots avait été absorbée à la coulée, nous avons repris des essais de dégazage avec les mêmes conditions de fusion que précédemment, mais nous avons laissé le bain se solidifier dans le creuset sous la protection du flux.

Nous avons ainsi réalisé trois fontes : la première a été traitée par l'azote, la seconde par CO^2, la troisième par des cartouches de 5 gr. de chlorure

TABLEAU I

Influence du traitement par divers gaz
sur les propriétés des lingots après coulée en lingotière cylindrique.

Marques des lingots	Gaz employé	Température de coulée	Sur échantillons bruts de coulée		Recuit au four électrique en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 800°					
			O2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction Z %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction Z %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms	Conductibilité γ % à 20 %
B1	N2	1200°	0.028	8.772	22.7	49	65.6	14	1.712	100.7	17.6	20.5	18.7	2	1.908	90.3
B2	C02	1200°	0.060	8.814	22.9	47	60.2	10	1.696	101.6	19.3	29.5	22.0	3	1.949	88.4
B3	C02+C12	1200°	0.051	8.831	23.1	45	51.7	10	1.710	100.8	20.3	26.0	21.6	2	1.864	92.5
B4	N2+C12	1200°	0.038	8.792	22.4	42.5	51.7	12	1.704	101.2	19.4	23.0	19.6	2	1.849	93.2
B5	N2+C02	1200°	0.035	8.833	22.8	49	63.2	10	1.744	98.8	18.5	23.0	19.2	2	1.876	91.9
								(1)						(1)		

(1) Pliages autour d'un rayon 2.5 fois le diamètre du fil.

Ces pliages sont faits alternativement de part et d'autre de la verticale.

La partie supérieure du fil subit donc des déplacements de 180°

Un pliage comporte le pliage proprement dit à 90° suivi du retour à la position verticale initiale.

d'ammonium enveloppées dans une feuille de cuivre et introduites successivement dans le bain.

Dans ce dernier cas nous avons cherché à chasser les gaz par la volatilisation et la décomposition brutales du chlorure au sein du métal.

On a soumis les culots obtenus aux essais habituels résumés dans le tableau 2. (Voir planche IV).

Ainsi il était probable que la totalité de l'oxygène retrouvé dans les lingots B_1 à B_3 provenait d'une absorption au cours de la coulée. En effet, d'une part le culot C_2 en était totalement exempt et, d'autre part, nous avions constaté après coup que l'azote employé pour C_1 contenait, pour une cause accidentelle, 0,2 % d'oxygène ce qui expliquait l'oxygène retrouvé dans C_1.

On voit donc, *qu'en l'absence d'oxygène*, il ne reste pas assez d'hydrogène dans le métal, après le barbotage, pour donner des défauts.

C) Fusions avec solidification dans le creuset, sous flux et sans dégazage

Nous nous sommes alors demandé si une simple fusion conduite dans les mêmes conditions que les précédentes pour la protéger de toute oxydation ne serait pas suffisante pour expulser la plus grande partie de l'hydrogène sans avoir recours à aucun barbotage de gaz.

Nous avons donc réalisé deux fusions dans les conditions habituelles mais sans procéder à aucun dégazage. Dans la seconde, nous avons ajouté 0.025 % de magnésium pour éliminer l'oxygène éventuellement présent. Les deux culots obtenus étaient très sains et ont donné, après les essais habituels, les résultats rassemblés tableau 3. (Voir planche V).

La simple fusion suffit donc pour évacuer l'hydrogène en sursaturation dans la cathode. Les barbotages de gaz paraissent inutiles puisque, d'une part, ils ne permettent pas d'enlever la totalité de l'hydrogène et qu'il en reste toujours assez pour donner des défauts en présence de très faibles quantités d'oxygène et que, d'autre part, en l'absence d'oxygène, ils ne donnent pas de résultats supérieurs à ceux obtenus sans barbotage.

Il nous a paru alors beaucoup plus important de nous préoccuper de la désoxydation totale du cuivre et des moyens d'y parvenir jusque dans les lingots obtenus après coulée que d'essayer de chasser la totalité de l'hydrogène.

D) Influence des conditions de fusion sur la teneur en oxygène du bain

Auparavant nous avons cherché à quoi il fallait attribuer l'absence totale d'oxygène dans le cuivre liquide avec les conditions de fusion que nous avions employées et alors qu'il existait 0,02 % environ d'oxygène dans la cathode. On pouvait supposer que l'hydrogène en sursaturation suffisait

TABLEAU 2

Influence du traitement par divers gaz sur les propriétés du métal solidifié dans le creuset et sous flux.

Marques des lingots	Gaz employé	Sur échantillons bruts de fusion		Recuit au four électrique en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 800°					
		O_2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm²	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm²	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm²	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm²	Conductibilité γ % à 20 %
C1	N_2	0.002	8.510	24.3	46.5	85.7	14	1.684	102.3	21.9	37	52.8	9	1.769	97.4
C2	CO_2	Néant	8.955	22.5	45.0	87 0	17	1.721	100.2	21.5	36.5	71.0	13	1.757	98.1
C3	$ClNH_4$	Traces	8.947	23.1	45.5	84.0	15	1.710	100.8	20.3	32.0	57.1	12	1.762	97.8

TABLEAU 3

Essais de fusion sans dégazage avec solidification sous flux dans le creuset.

Marques des lingots	Traitement	Sur échantillons bruts de fusion		Recuit au four électrique en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 800°					
		O_2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %
D1	Néant	Néant	8.951	23.0	48.5	89.3	14	1.745	98.8	18.5	26	82.2	14	1.750	98.5
D2	0.025 % Mg	Néant	8.921	24.2	48	87.4	15	1.841	93.6	22.0	30	80.2	14	1.869	92.2

à réduire l'oxyde présent ou bien que le flux d'anhydride borique employé le dissolvait complètement.

Nous avons donc fait deux fusions, l'une dans les conditions ordinaires mais en employant un flux neutre de chlorure de baryum pour protéger le bain contre l'oxydation, l'autre dans le vide dans un four Chaudron Garvin à spirale chauffante en graphite.

Dans cette dernière expérience le cuivre était placé dans un creuset en magnésie pure à l'intérieur de la spirale chauffante du four.

On faisait le vide avant chauffage et observait le degré de vide obtenu avec un tube de Plücker. Ayant obtenu 1/20 à 1/50 de mm. Hg, on commençait le chauffage en observant par le regard du four. La température était mesurée au pyromètre à disparition de filament préalablement étalonné.

A partir de 800° on observe une chute du vide malgré la marche de la pompe qui n'est pas arrêtée au cours de toute l'opération. Cette chute de vide atteint très rapidement 5 m/m. ; d'autre part, la coloration du tube de Plücker change nettement et du violet mauve devient verdâtre.

La température étant maintenue au-dessous du point de fusion, le vide se rétablit peu à peu pour reprendre sa valeur initiale au bout de 15 à 20 minutes.

On continue alors à faire croître la température pour atteindre la fusion, mais il faut opérer très doucement, de nouveaux départs de gaz ayant lieu. On coupe le chauffage de temps en temps.

La fusion obtenue, on observe un départ de gaz assez violent avec projection de particules de cuivre jusqu'au regard. Le bain se calme au bout d'une dizaine de minutes. On laisse alors le vide se rétablir à sa valeur primitive puis on coupe le chauffage et laisse refroidir sous vide.

Après refroidissement, nous avons rechargé du cuivre au-dessus du culot et nous avons recommencé le même processus. Les mêmes phénomènes se reproduisent.

Finalement nous avons obtenu un culot de 200 gr.

Ce lingot coupé longitudinalement a montré l'existence d'une soufflure énorme au voisinage du sommet et occupant environ le quart du volume du culot. En outre de nombreuses petites soufflures étaient réparties dans la masse du culot.

Nous nous sommes bornés à doser l'oxygène dans chacun des deux culots obtenus.

Les résultats sont résumés tableau 4.

TABLEAU 4

Influence des conditions de fusion sur la teneur en oxygène du cuivre liquide.

Marques des lingots	Conditions de fusion	O^2 %
D1	Flux B^2O^3	Néant
C4	Flux Cl^2Ba	0.017
C5	Fusion dans le vide	0.013

Les deux lingots obtenus comportent donc encore une teneur en oxygène voisine de celle existant initialement dans la cathode. L'hydrogène préexistant dans la cathode ne joue donc aucunement le rôle de désoxydant et l'absence d'oxygène constatée dans le cuivre liquide avec les conditions de fusion que nous avons employées est uniquement due à l'action désoxydante du flux d'anhydride borique.

D'ailleurs l'analyse du flux après fusion et solidification montre bien que l'on a eu dissolution d'oxyde de cuivre.

Le flux après solidification est d'une couleur violacée. Dans les conditions normales de fusion et pour les quantités employées nous avons trouvé la composition suivante :

	Al^2O^3	= 1.08 %
	Fe^2O^3	= 0.86 %
	SiO^2	= 3.92 %
Cuivre, exprimé en	Cu^2O	= 0.68 %
	B^2O^3 par diff.	= 93.46 %

Les oxydes de fer, aluminium et silicium ont été empruntés au creuset.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DÉSOXYDATION DES LINGOTS DE CUIVRE

Nous avons montré que le bain de cuivre liquide obtenu après fusion au creuset, dans les conditions précédemment décrites, était complètement privé d'oxygène grâce à l'emploi du flux d'anhydride borique. Mais si l'on coule ce métal à la façon ordinaire après avoir épaissi le flux par addition de sable pour éviter son entraînement dans la lingotière, il absorbera toujours suffisamment d'oxygène au cours de la coulée pour produire des défauts, et cela, que le métal ait été traité ou non par un barbotage de gaz inerte.

Il s'agissait donc, soit d'empêcher toute absorption d'oxygène au cours de la coulée, soit de compenser cette absorption en faisant passer l'oxygène sous forme d'un oxyde beaucoup plus stable que Cu^2O en présence d'hydrogène.

Dans le premier cas, on pouvait songer à la coulée dans le vide mais nous n'avions pas les moyens de la réaliser et nous nous sommes bornés à essayer de couler dans une atmosphère de gaz carbonique.

Dans le second cas nous avons étudié les effets d'une série d'additions désoxydantes ajoutées juste avant coulée.

A) Essais de coulée en lingotière cylindrique dans une atmosphère de CO^2

Nous avons fondu deux charges de 20 kilos de cathode dans les conditions habituelles, puis avons coulé, après épaississement du flux, en dirigeant, sur le jet de métal et dans la lingotière, les courants de gaz carbonique fournis par deux ajutages reliés à une bouteille de CO_2 liquide.

Les résultats des essais effectués sur les deux billettes obtenues sont résumés tableau 5.

TABLEAU 5

Coulée en lingotière cylindrique dans une atmosphère de gaz carbonique.

Marques des lingots	Température de coulée	Sur échantillons bruts de coulée		Recuit au four électrique en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 900°					
		O_2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm²	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm²	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm²	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm²	Conductibilité γ % à 20 %
B6	1150°	0.002	8.775	22.9	49	76.1	17	1.694	101.8	18.8	33	25.3	2	1.880	91.7
B7	1200°	0.002	8.697	24.2	48	73.9	15	1.709	100.8	19.5	34	26.6	1	1.863	92.5

Bien que les teneurs en oxygène soient très faibles, elles ont été suffisantes pour donner des défauts et surtout pour rendre le cuivre sensible au recuit dans l'hydrogène.

B) Essais de coulée en lingotière cylindrique avec additions désoxydantes

N'ayant pu empêcher l'absorption d'une très faible quantité d'oxygène, nous avons essayé une série d'additions désoxydantes introduites dans le bain, juste avant coulée.

Nous avons utilisé successivement : le manganèse, le magnésium, le phosphure de cuivre, le métallophos (aggloméré de P rouge et de poudre de Zn), le cuprobore, le cuprotitane, le cuproglucinium, le calcium.

Toutes ces additions étaient enveloppées dans une mince feuille de cuivre et plongées au fond du bain par l'intermédiaire d'une tige de cuivre.

Nous employions généralement ces additions à la dose de 0,1 % d'élément désoxydant.

En dehors des essais habituels réalisés sur ces billettes, nous avons recherché par analyse l'élément désoxydant ajouté.

Le résumé de ces essais est donné tableau 6. (Voir planches VI et VII).

Nous avons mis seulement 0.05 % de B, Gl et Ti parce que les cupros correspondants contenaient 10 % d'Al environ.

Sauf pour le titane et le calcium qui n'ont pas donné les résultats escomptés, d'une façon d'ailleurs accidentelle, le calcium étant remonté brûler en surface et le cuprotitane s'alliant difficilement, les autres additions donnent satisfaction quant à la désoxydation des lingots. Ceux-ci sont très sains, les densités atteignent pour certains la densité du cuivre pur laminé, les propriétés mécaniques sont très bonnes, tant après le recuit normal qu'après le recuit dans l'hydrogène, mais les conductibilités électriques sont trop faibles, bien qu'en général acceptables, sauf cependant pour les deux billettes traitées au phosphore.

Pour ces deux dernières billettes, la chute de conductibilité atteint 40 % de celle du cuivre pur pour une teneur en phosphore de 0.08 % retrouvée dans les lingots ; résultat en accord avec ceux trouvés par Hanson, Archbutt et Ford [11].

Si l'on examine les analyses de ces lingots, on s'aperçoit que les additions de manganèse, magnésium, phosphore, glucinium ont été trop importantes, on retrouve en effet dans les lingots des fractions élevées des éléments ajoutés alors que ceux traités par le bore, le titane et le calcium n'en ont gardé aucune trace.

Il est à remarquer que dans le cas du traitement par le bore, si l'on ne retrouve pas celui-ci, on trouve 0.02 d'aluminium provenant du cupro qui est obtenu par aluminothermie et contient toujours 10 % environ d'Al.

---

(11) *J. Inst. Metals*, V. 43, p. 45.

TABLEAU 6

Essais de coulée en lingotière cylindrique avec additions désoxydantes.

Marques des lingots	Additions	Analyses	Température de coulée	Sur échantillons bruts de coulée		Recuit en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 800°					
				O^2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %
B 8	0,1 % Mn	Fe = 0.010 Al = 0.008 Mn = 0.066	1150°	Néant	8.944	23.5	51.5	77.1	15	1.826	94.4	22.3	41.5	70.4	15	1.821	94.6
B 9	0,1 % Mg	Fe = 0.004 Al = 0.018 Mg = 0.071	1150°	Néant	8.924	23.2	50.0	82.4	14.5	1.840	93.7	22.5	37.0	76.8	14	1.823	94.5
B 10	0,1 % P sous forme de phosphure de Cu à 15 % P	Fe = 0.004 Al = 0.015 P = 0.079	1150°	Néant	8.931	23.1	45.5	71.0	13	2.794	61.7	22.5	38.0	55.5	13	2.789	61.8
B 11	0,1 % P sous forme de métallophos à 20 % P	Fe = 0.003 Al = 0.011 P = 0.078 Zn = 0.222	1150°	Néant	8.930	23.8	47.0	73.5	12.5	2.829	60.9	22.6	40.0	67.8	14	2.907	59.3
B 12	0.05 % B sous forme cuprobore à 10 % B	Fe = 0.004 Al = 0.018 Mn = 0.003 B = néant	1150°	Néant	8.939	23.3	46.0	74.0	15	1.846	93.4	23.0	40.0	70.5	13	1.830	94.2
B 13	0.05 % Gl sous forme cuproglicinium à 10 % Gl	Fe = 0.006 Al = 0.008 Gl = 0.019	1150°	Néant	8.940	23.1	46.0	74.0	11.5	1.847	93.3	21.7	36.5	56.5	14	1.840	93.7
B 14	0.05 % Ti sous forme cuprotitane à 10 % Ti	Fe = 0.004 Al = 0.004 Ti = néant	1150°	0.02	8.785	24.1	50.5	77.0	14	1.684	102.3	12.5	11.0	13.1	1	1.888	91.3
B 15	0,1 % Ca	Fe = 0.004 Al = 0.004 Ca = néant	1150°	0.03	8.127	22.3	49.0	75.0	14	1.690	102.0	16.4	19.0	17.4	2	1.873	92.0

L'inconvénient principal de la plupart de ces additions c'est que l'excès passe en solution solide et altère fortement la conductibilité électrique.

D'après le tableau 6, il ressort que Mn, Mg, B et Gl, donnent des résultats peu différents. Au point de vue pratique, le manganèse et le magnésium présentent la plus grande sécurité d'emploi, on peut en effet les obtenir suffisamment purs et ils sont peu coûteux.

C) **Essais de coulée en lingotière oscillante**

D'après les résultats précédents, les additions désoxydantes à 0,1 % sont trop fortes ; nous avons donc cherché à les diminuer à 0,05 % et 0,02 %.

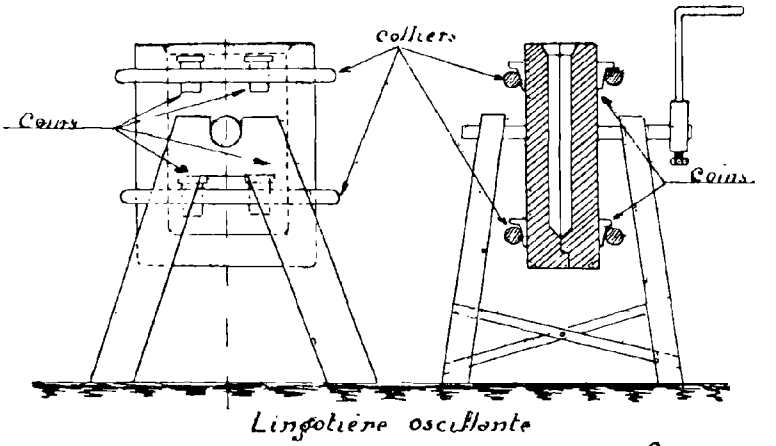


fig. 9

D'autre part dans la coulée en lingotière cylindrique, la chute du jet de coulée sur le fond provoque une turbulence marquée du bain métallique au cours de son ascension dans la lingotière, turbulence que nous pensions favoriser l'absorption d'oxygène malgré la rapidité de l'opération et malgré l'emploi d'une atmosphère de CO^2 comme celle que nous avons décrite précédemment.

Nous avons donc cherché à améliorer la coulée en réduisant cette turbulence.

Pour y parvenir nous avons réalisé une lingotière oscillante, fig. 9.

Elle était composée de deux parties, mâle et femelle, en fonte.

La fermeture était assurée par colliers et coins.

Elle était montée avec des tourillons permettant de la faire reposer sur un bâti en treillis et osciller autour d'un axe horizontal.

La lingotière, presque horizontale au début de la coulée, était redressée progressivement jusqu'à la verticale en fin de coulée.

On préparait la lingotière en la réchauffant et en enduisant ses parois d'une très légère couche d'huile de lin.

Pendant toute la durée de la coulée on envoyait un courant de gaz carbonique dans la lingotière et sur le jet de métal.

Nous avons ainsi coulé huit plaques obtenues chacune à partir de 20 kilos de cathode fondus avec la technique habituelle.

Les quatre premières ont été coulées sans aucune addition, les quatre autres ont été traitées juste avant coulée par 0,05 % et 0,02 % de magnésium.

Les résultats obtenus sont résumés tableau 7 (Voir planche VIII).

Pour les quatre premières plaques l'absorption d'oxygène n'a pas été inférieure, loin de là, à celle observée lors de la coulée en lingotière cylindrique. La turbulence est cependant diminuée, malheureusement la durée de la coulée est augmentée, ce qui explique vraisemblablement les résultats obtenus.

Pour les deux dernières plaques, on voit que l'addition de 0,02 % de magnésium est suffisante pour donner des résultats très satisfaisants.

La teneur en oxygène de P6 est accidentelle et provient de ce que le flux ne couvrait pas complètement le bain.

TABLEAU 7

Essais de coulée en lingotières oscillante, atmosphère de CO^2.

Marques des lingots	Additions	Température de coulée	Sur échantillons bruts de coulée		Recuit en atmosphère ordinaire une demi-heure à 600°						Recuit dans l'hydrogène 3 heures à 800°					
			O^2 %	Densité à 0°	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %	R. Kgs/mm2	A % sur 100 m/m.	Striction W %	Pliages répétés	Résistivité à 20° microhms cm./cm2	Conductibilité γ % à 20 %
P1	Néant	1150°	0.041	8.104	23.7	50	81.5	12	1.727	99.8	8.2	6 souffl.	Néant	0.5	1.927	89.4
P2	»	1200°	0.008	8.137	22.9	49	77.7	11.5	1.713	100.6	17.0	20	»	1.5	1.987	86.7
P3	»	1150°	0.033	8.254	22.8	45	75.7	12	1.721	100.1	14.8	13	»	2	1.939	88.9
P4	»	1150°	0.019	8.107	22.9	51	81.5	12	1.694	101.6	13.1	10	»	1.5	1.904	90.5
P5	0.05 % Mg	1200°	Néant	8.916	24.0	49	88.0	12	1.806	95.4	22.5	41	69.5	10	1.792	96.2
P6	0 02 % Mg	1200°	0.068	8.128	23.1	39.5 souffl.	69.0	11.5	1.714	100.6	15.8	14 souffl.	Néant	1.5	1.879	91.7
P7	»	1150°	Néant	8.925	22.7	51	87.0	12	1.728	99.7	22.3	42	78.0	11	1.706	101.0
P8	»	1150°	Néant	8.928	22.5	51	86.0	12	1.731	99.6	22.0	43	79.5	10	1.705	101.1

Cuivre « surperché »

PLANCHE I

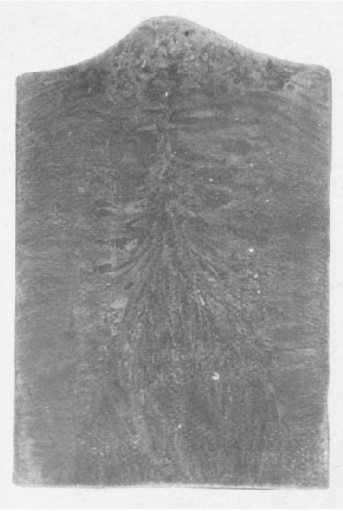


FIG. 1

Coulé en lingotière métallique attaque Cl^3 Fe acide

FIG. 2

Coulé en sable

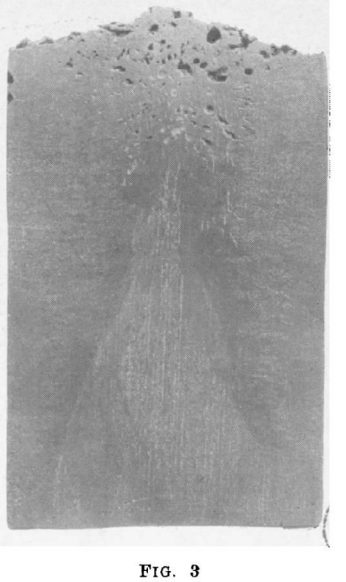


FIG. 3

Coulé en lingotière métallique sans attaque

Essais de dégazage du Cuivre par barbotage de divers gaz

PLANCHE II

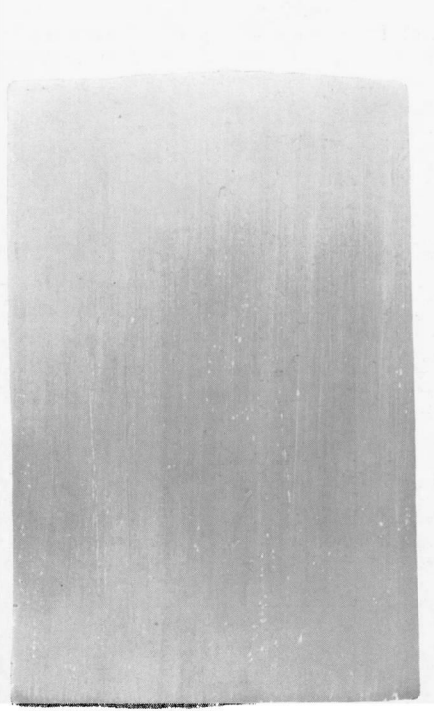


FIG. 1
Lingot B1 traité par l'azote

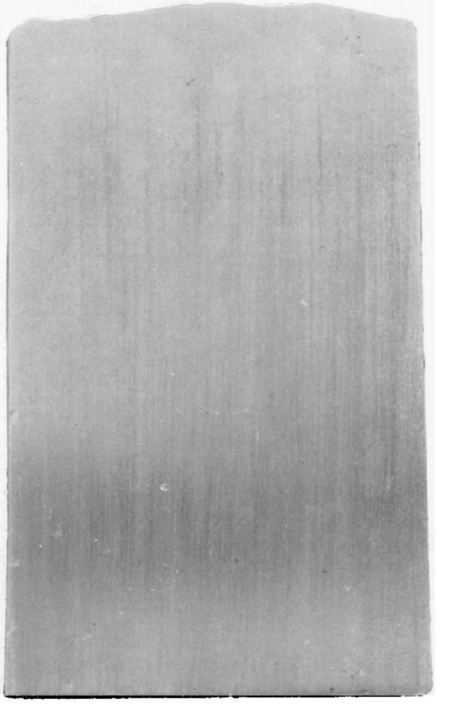


FIG. 2
Lingot B2 traité par CO^2

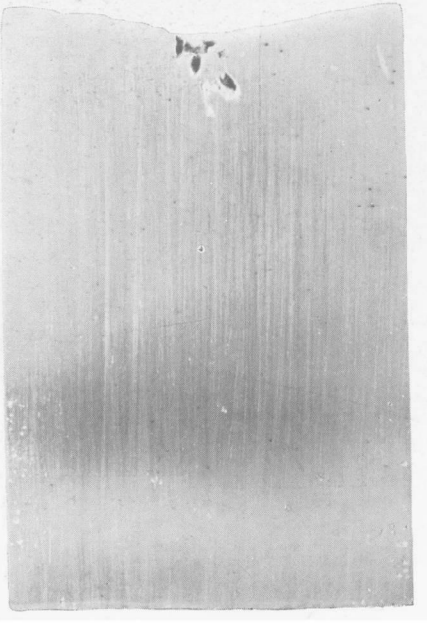


FIG. 3
Lingot B3 traité par CO^2+Cl^2

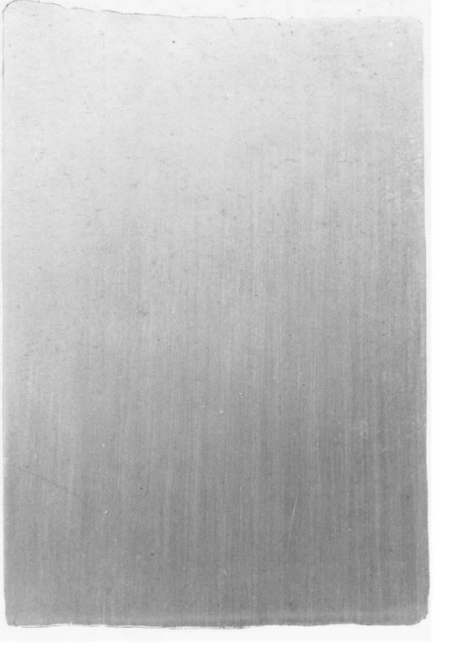


FIG. 4
Lingot B4 traité par N^2+Cl^2

Essais de dégazage du Cuivre par barbotage de divers gaz

PLANCHE III

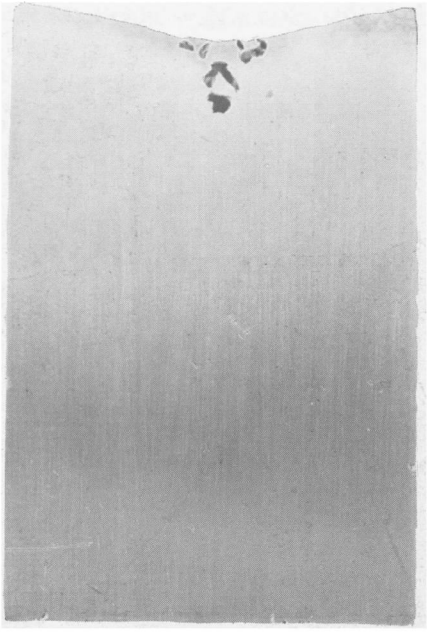


FIG. 1
Lingot B5 traité par N^2+CO^2

FIG. 2
Cuivre contenant 0.02 % O^2 — Sans attaque
× 500

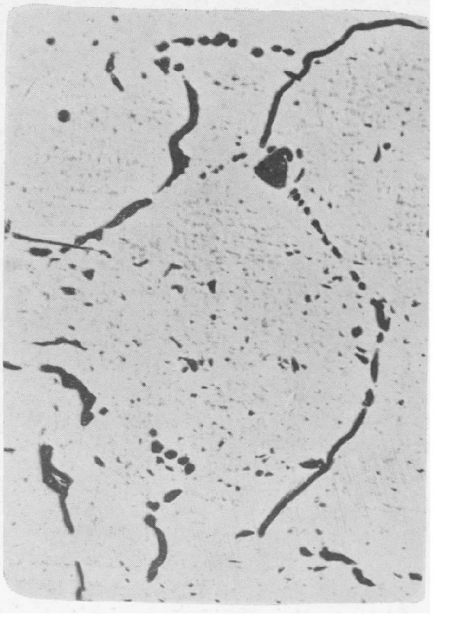


FIG. 3
Altération intercristalline après recuit dans H^2 d'un cuivre contenant 0.02 % d'O^2
Attaque Cl^3 Fe acide
× 500

Essais de fusion avec solidification dans le creuset et dégazage par divers agents

PLANCHE IV

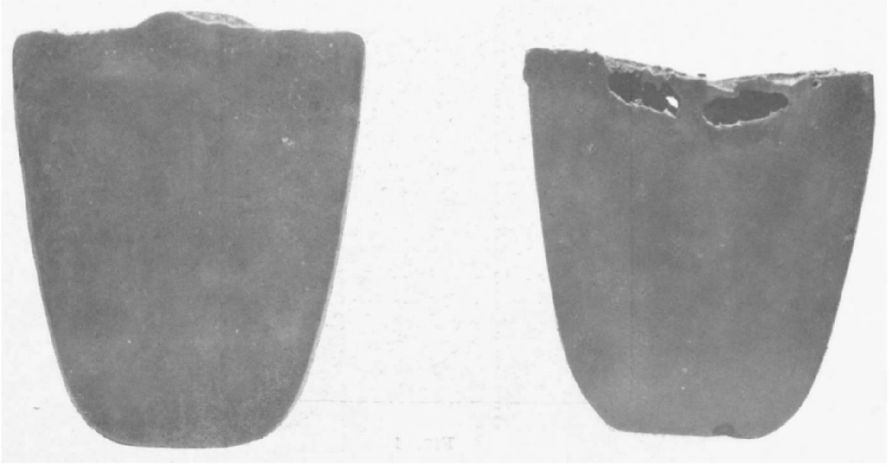


FIG. 1

C1. — Dégazage azote

FIG. 2

C2. — Dégazage CO^2

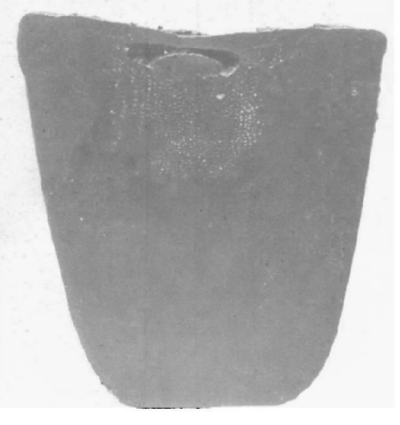


FIG. 3

C3. — Dégazage par $ClNH^4$

Essais de fusion avec solidification dans le creuset sans dégazage

PLANCHE V

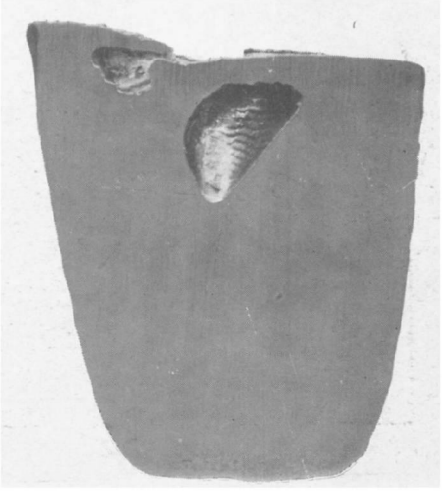


FIG. 1

D1. — Sans addition

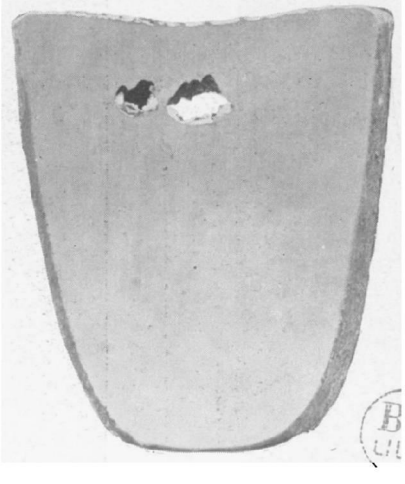


FIG. 2

D2. — Addition 0.025 % Mg

PLANCHE VI

FIG. 1
B8. — Désoxydation par 0,1 % Mn

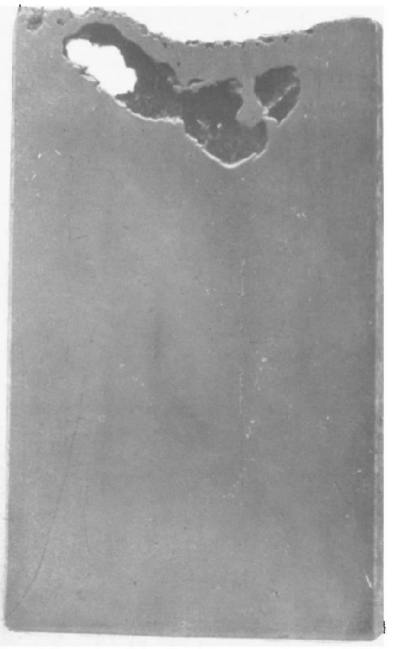


FIG. 2
B9. — Désoxydation par 0.1 % Mg

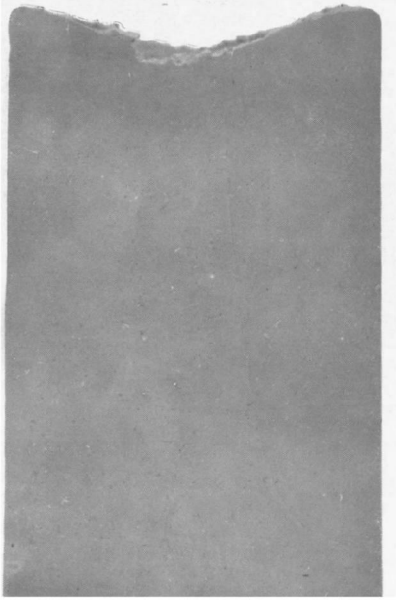


FIG. 3
B10. — Désoxydation par 0.1 % P (Phosphure de cuivre)

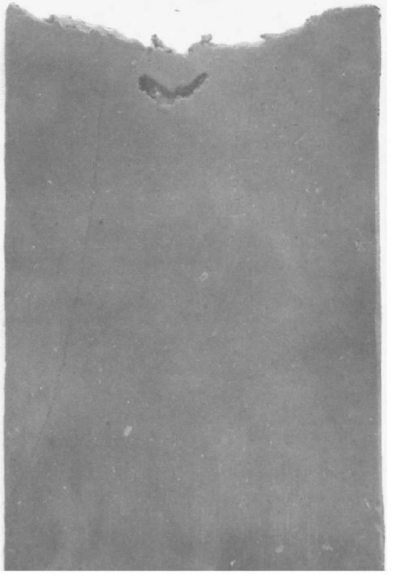


FIG. 4
B11. — Désoxydation par 0.1 % P (Métallophos)

Essais de désoxydation

PLANCHE VII

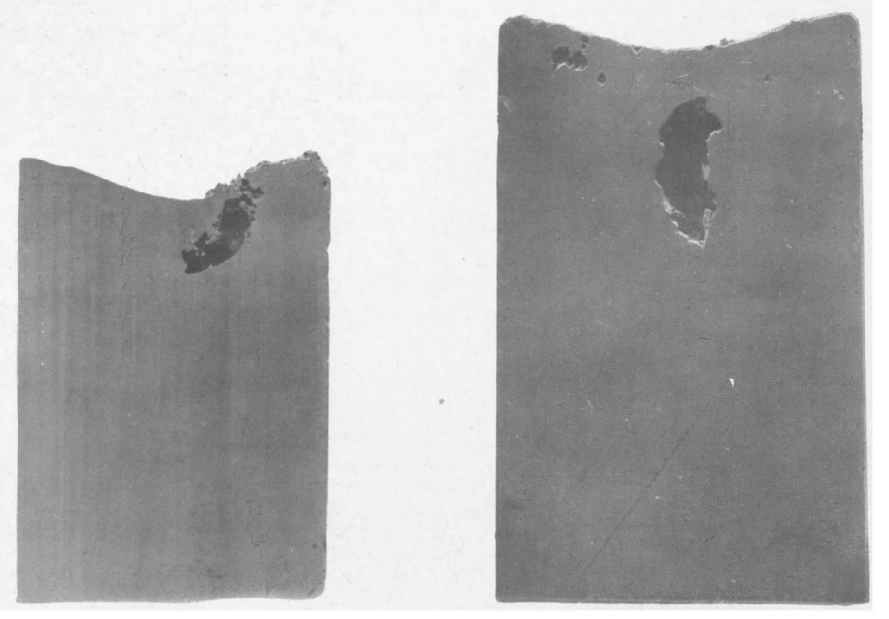


FIG. 1

B12. — Désoxydation par 0.05 % B

FIG. 2

B13. — Désoxydation par 0.05 % Gl

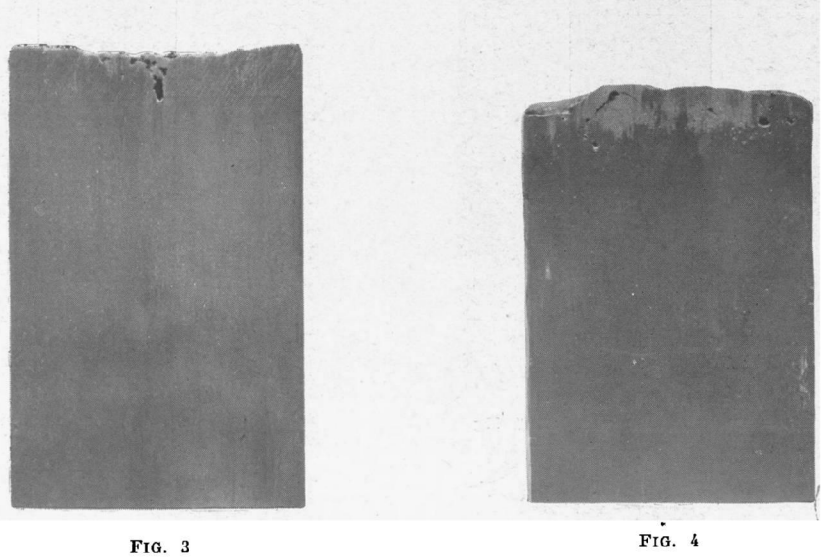


FIG. 3

B14. — Désoxydation par 0.05 % Ti

FIG. 4

B15. — Désoxydation par 0.1 % Ca

Essais de coulée en lingotière oscillante

PLANCHE VIII

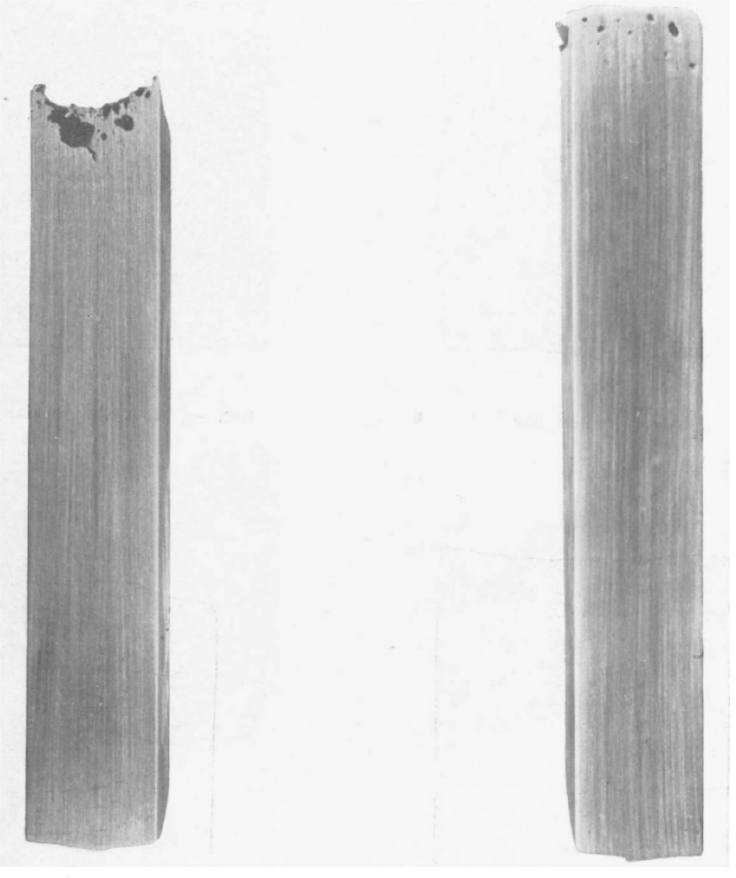


FIG. 1

P7. — Désoxydation par 0.02 % Mg

FIG. 2

P2. — Pas d'addition

CONCLUSIONS

Nous avons montré que l'expulsion de l'hydrogène en dissolution dans le cuivre par des barbotages de gaz inertes n'était jamais complète et que la présence de très faibles quantités d'oxygène était suffisante pour faire apparaître des défauts.

On peut donc émettre l'hypothèse que l'hydrogène n'existe pas seulement dans le cuivre à l'état simplement dissous, mais qu'une partie s'y trouve à l'état d'hydrure à tension de dissociation très faible.

En l'absence complète d'oxygène, le dégazage est inutile et la simple fusion de la cathode suffit à éliminer la plus grosse partie de l'hydrogène et le reste ne peut, dans ces conditions, donner des défauts.

La suppression complète de l'oxygène est obtenue par l'emploi d'un flux d'anhydride borique qui dissout totalement l'oxyde préexistant dans la cathode et empêche toute absorption accidentelle.

L'oxygène retrouvé dans les lingots après coulée provient uniquement d'une absorption par contact avec l'air pendant la coulée.

Les essais de coulée en atmosphère neutre n'ont pas donné complète satisfaction, que l'on ait employé une lingotière fixe ou une lingotière oscillante pour diminuer la turbulence.

Une façon pratique d'obtenir des lingots sains consiste à ajouter, juste avant coulée, une addition désoxydante qui compense l'absorption ultérieure d'oxygène.

La difficulté réside dans le dosage de cette addition ; un excès passe le plus souvent en solution solide et abaisse la conductibilité électrique. A ce point de vue l'action du phosphore est considérable, 0,08 % abaissent de 40 % la conductibilité électrique.

De faibles quantités (0,02 %) d'aluminium et de fer paraissent avoir une influence plus défavorable sur la conductibilité électrique qu'il n'a été signalé.

Par contre l'oxygène, jusqu'à 0,1 %, ordre de grandeur des plus fortes teneurs dosées au cours de ces recherches ne paraît pas altérer sensiblement la conductibilité électrique.

Parmi les additions étudiées, le manganèse, le magnésium, le bore et le glucinium ont donné de bons résultats.

Une addition de 0,02 % de magnésium suffit, dans les conditions de fusion indiquées pour obtenir un lingot privé de soufflures, complètement désoxydé, donc insensible au recuit réducteur, possédant d'excellentes qualités mécaniques et une conductibilité électrique égale à celle de l'étalon international.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

PREMIÈRE PARTIE

Techniques expérimentales

CHAPITRE I . — *Dosage de l'oxygène dans le cuivre* 11
CHAPITRE II . — *Mesure de la densité apparente* 14
CHAPITRE III. — *Mesure de la conductibilité électrique* 16
CHAPITRE IV. — *Procédés de fusion et de coulée.* 20

DEUXIÈME PARTIE

Etude du dégazage du cuivre

A) *Essais de dégazage avec coulée en lingotière cylindrique.* 22
B) *Essais de dégazage avec solidification dans le creuset* 23
C) *Fusions avec solidification dans le creuset, sans flux et sans dégazage* 25
D) *Influence des conditions de fusion sur la teneur en oxygène du bain.* 25

TROISIÈME PARTIE

Etude de la désoxydation des lingots de cuivre

A) *Essais de coulée en lingotière cylindrique dans une atmosphère de* CO^2. . . . 30
B) *Essais de coulée en lingotière cylindrique avec additions désoxydantes.* . . . 32
C) *Essais de coulée en lingotière oscillante.* 34

Planches de Photographies 36

Conclusions 37

Lille, Imp. R. Flament.

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

Vu et approuvé :

Lille, le 9 Juillet 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 12 Juillet 1935.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. CHATELET.