

18 JUIN 1948

OFFICE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PÊCHES MARITIMES

59 AVENUE RAYMOND POINCARÉ — PARIS (16^{me})

NOTES ET RAPPORTS

(NOUVELLE SÉRIE)

N° 1

L'INDUSTRIE DU FER BLANC ET DES EMBALLAGES MÉTALLIQUES

Contribution à l'étude des problèmes
que pose la fabrication actuelle des boîtes métalliques hermétiques
et stérilisées pour conserves alimentaires

PAR

René LEFAUX

*Pharmacien, Chimiste Principal de la Marine,
Licencié ès-Sciences, Ingénieur-Docteur.*

IMPRIMERIE HUMBERT & FILS
LARGENTIÈRE
(ARDÈCHE)

JUILLET 1947

P. 830



Notes et Mémoires

Fascicules parus

Les Notes et Mémoires sont en dépôt à l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes, 59, avenue Raymond-Poincaré, Paris.

Les numéros : 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 28, sont épuisés.

Les numéros de Notes et Mémoires se vendent séparément aux prix suivants :

Nos	Fr.	
1.	Rapport sur la sardine, par L. FAGE.....	10
7.	Résumé de nos principales connaissances pratiques sur les maladies et les ennemis de l'huître par Robert-Ph. DOLLFUS (2 ^{me} édition) (2 figures)	30
10.	Le contrôle sanitaire de l'Ostréiculture, par le Dr BORDE, F. DIENERT et G. HINARD.....	30
17.	Nouvelles recherches sur le régime des eaux atlantiques et sur la biologie des poissons comestibles, par Ed. LE DANOIS (avec 3 cartes).....	30
18.	Les coraux de mer profonde nuisibles aux chalutiers (avec 1 carte et 5 figures) par L. JOUBIN	25
19.	Contribution à l'étude de la reproduction des huîtres. Comptes-rendus d'expériences faites dans le Morbihan, par M. LEENHARDT (4 planches) ..	25
20.	Etudes sur l'Esturgeon du golfe de Gascogne et du bassin Girondin, par Louis ROULE.....	30
21.	Note sur la croissance du merlu. Variations ethniques et sexuelles par Gérard BELLOC (avec graphique et figures).....	40
22.	Contribution de l'Office des Pêches au VII ^{me} Congrès National des Pêches et Industries Maritimes, Marseille 1922 (Notes de MM. FAGE, FILLON, HELDT, HINARD, JOUBIN, LEENHARDT.....	40
23.	Rapport sur le fonctionnement de l'Office Scientifique et Technique des Pêches pendant l'année 1922, par L. JOUBIN.....	25
24.	Note sur l'Ostréiculture aux Etats-Unis, par J.F. AUDOIN, Ingénieur E.C.P.	50
25.	Recherches effectuées au cours des croisières de l'Orvet dans la Méditerranée en 1921-1922, par G. PRUVOT.....	50
26.	Recherches sur la variation de l'iode sur les principales laminaires de la côte Bretonne, par P. FREUNDLER, Y. MÉNAGER et Y. LAURENT	50
27.	Les courants de Marée au Bateau-Feu du « Sandétitié » par H. HELDT	30
29.	Décret portant règlement sur la salubrité des huîtres et autres coquillages (31 juillet 1923).....	30
30.	Etude des vitamines des mollusques. Présence du facteur antiscorbutique chez l'huître, par M ^{me} L. RANDOIN et P. PORTIER...	30
31.	Les fonds ostréicoles de la Seudre et du Belon, par G. HINARD....	40
32.	Nouvelles contributions à l'étude de l'Esturgeon (<i>Acipenser sturio</i> L.) dans l'Europe occidentale et sa diminution progressive, par L. ROULE.....	30
33.	Remarques sur quelques Ports de Pêche de l'Amérique du Nord, Notes de mission, par E. LE DANOIS (avec planches et figures).	50
34.	Recherches sur le régime des eaux Atlantiques et sur la biologie des poissons comestibles (3 ^{me} série) avec figures et cartes, par Ed. LE DANOIS et Gérard BELLOC	50
35.	Les conditions de la pêche à la Morue sur les bancs de Terre-Neuve, par Ed. LE DANOIS (13 figures et 1 planche hors texte).....	60

(Suite page III).

18 JUIN 1949

OFFICE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PÊCHES MARITIMES

59 AVENUE RAYMOND POINCARÉ — PARIS (16^{me})

NOTES ET RAPPORTS

(NOUVELLE SÉRIE)

N° 1

L'INDUSTRIE DU FER BLANC ET DES EMBALLAGES MÉTALLIQUES

Contribution à l'étude des problèmes
que pose la fabrication actuelle des boîtes métalliques hermétiques
et stérilisées pour conserves alimentaires

PAR

René LEFAUX

*Pharmacien, Chimiste Principal de la Marine,
Licencié ès-Sciences, Ingénieur-Docteur.*

IMPRIMERIE HUMBERT & FILS
LARGENTIÈRE
(ARDÈCHE)

JUILLET 1947



P. 330

**L'INDUSTRIE DU FER BLANC
ET DES EMBALLAGES MÉTALLIQUES**

PAR

René LEFAUX

Pharmacien, Chimiste Principal de la Marine

Licencié ès-Sciences, Ingénieur-Docteur

INTRODUCTION

Le fer-blanc est, de loin, le matériau le plus utilisé pour la fabrication d'emballages, notamment pour la confection des boîtes de conserves. Ce métal, que plus de cent ans d'usage ont consacré, n'est pas détrôné et nous ne croyons même pas qu'il soit sur le point de l'être.

La surveillance de la fabrication des conserves est d'une date récente. Le décret du 15 mai 1910 a chargé l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes du contrôle de la fabrication des conserves de poissons. Celles-ci constituent de nos jours, une branche importante de l'Industrie française de la Conserve : il fut mis en conserve en 1910 — dernière année normale de production — 20.102 tonnes de poissons.

C'est en qualité d'Inspecteur de cet Office que nous avons pu suivre de près, pendant ces années de guerre, l'évolution de cette industrie du fer-blanc et la complexité des problèmes de remplacement des matières premières, notamment de l'étain, qui, dans ce domaine comme dans beaucoup d'autres, ont forcé les chimistes à étendre le champ de leurs investigations et à trouver, coûte que coûte, des solutions imparfaites sans doute, mais indispensables en face d'une alimentation déjà précaire de la population.

Dans le présent travail, nous avons rassemblé les résultats de quatre années d'études sur la conservation des denrées alimentaires — et plus particulièrement du poisson — dans cette gamme de boîtes métalliques nouvelles imposées par les événements.

Le premier chapitre est consacré à l'étude du fer-blanc dans l'Industrie de la Conserve, à sa corrosion et à la fabrication de la boîte métallique jusqu'en 1910, le deuxième chapitre à l'analyse des problèmes actuels de remplacement du fer étamé et à la fabrication nouvelle de la boîte de conserve, le troisième chapitre à l'étude personnelle de ces boîtes nouvelles et notamment des vernis qui, intérieurement, recouvrent le métal sous-jacent, le quatrième chapitre, enfin, à la comparaison des boîtes métalliques 1910 et 1915 avec, comme conclusion, les espoirs que l'on peut fonder sur les résultats de la collaboration des deux industries du fer-blanc et des vernis.

CHAPITRE PREMIER

Le fer-blanc dans l'industrie de la conserve

LA FABRICATION DE LA BOITE METALLIQUE JUSQU'EN 1940

Jusqu'en 1940, l'usage du fer-blanc pour conserve n'a fait que croître, tant en France qu'à l'étranger, à ce point que la production mondiale des boîtes de conserves atteignit le chiffre de 15 milliards en 1940, soit 41 millions de boîtes par jour. Notre pays, pour sa part, employa, pour la fabrication d'environ 800 millions de boîtes de conserves alimentaires, 80.000 tonnes de fer-blanc. Les denrées conservées étaient des plus variées : viandes, (bœuf, porc), légumes, poissons, fruits, confitures, pâtés, champignons.

On voit donc l'importance de cette branche de l'Industrie et il est intéressant, tout d'abord, de mettre en lumière les progrès qui s'y sont réalisés jusqu'alors, progrès qui nous feront mieux saisir les graves difficultés auxquelles se sont heurtés les chimistes et les biologistes de la conserve lorsque, brusquement, après un an de guerre, la fabrication de fer étamé — telle qu'elle existait avant-guerre, — a dû cesser par suite de l'arrêt total des importations d'étain.

I) PREPARATION

Le fer-blanc est constitué par une feuille d'acier doux, recouverte *sur ses deux faces* d'une couche d'étain. Nous décrirons la fabrication qui nous intéresse et à laquelle nous avons eu l'occasion d'assister plusieurs fois : celle du fer-blanc pour boîtes de conserves.

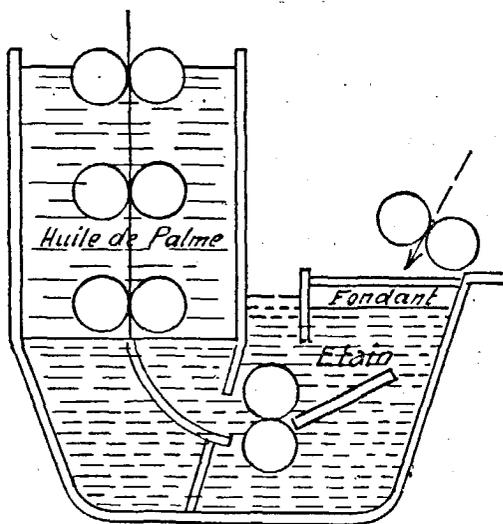
Les matières premières sont l'acier doux d'une part, l'étain fin d'autre part:

L'acier doux provient de la fusion, dans un four Martin, d'un mélange, en quantités déterminées, de fer, de fonte et de chaux (sole basique) avec addition de minerai.

L'étain fin a une pureté pratiquement égale à 99,8 % (il ne doit pas contenir plus de 0,5 % de plomb, ni plus de 0,01 % d'arsenic).

L'acier, à la sortie du four, est coulé en lingots sur lesquels on pratique, à *chaud*, l'opération du laminage qui fournit des plaques rectangulaires de 10 à 15 millimètres d'épaisseur. Ces plaques ou *largets* sont encore laminés en 4 puis en 8 etc... épaisseurs : on obtient ainsi des bandes d'acier de 25 à 33 centièmes de millimètre d'épaisseur et de 150 à 600 millimètres de largeur, suivant les dimensions des feuilles de fer-blanc qu'on veut obtenir (une bascule sépare automatiquement les feuilles d'épaisseur différentes).

Après *dérochage*, c'est-à-dire décapage énergique pour enlever l'oxyde superficiel, les feuilles passent dans des fours où l'acier doux est recuit en atmosphère neutre ou réductrice (il faut éviter l'oxydation). On obtient ainsi le *fer noir recuit blanc*. Cette opéra-



— Fig. 1 —

Appareil pour l'étamage
du feuillard d'acier doux

tion est très importante puisque d'elle dépend la *cristallisation* et, par suite, la malléabilité du métal. Cette cristallisation est elle-même fonction de la température et de la durée du recuit. La température doit être comprise entre le premier point de transformation (très

voisin de 700°) et le troisième point de transformation (très voisin de 900°). Une grosse cristallisation indiquera un recuit aux environs de 700°, une cristallisation fine, un recuit aux environs de 925° (un peu au-dessus du troisième point de transformation). On a tout intérêt à recuire à cette dernière température le métal destiné à l'emboutissage ; souvent même il subit un deuxième recuit.

A la sortie du four, les feuilles reconnues bonnes sont laminées puis découpées à l'acide chlorhydrique (afin d'enlever la pellicule superficielle d'oxyde) et rincées à l'eau. Elles sont alors entraînées par des cylindres (fig. 1) à travers un flux à base de chlorure de zinc, puis dans l'étain liquide et enfin dans l'huile de palme chauffée à une température un peu supérieure au point de fusion de l'étain ; les derniers cylindres expulsent l'excès d'étain et limitent ainsi l'épaisseur du revêtement. Les feuilles sont ensuite dégraissées. On les examine alors pour reconnaître les défauts et les classer d'après leur qualité.

On obtient ainsi des feuilles de 0 mm 25 à 0 mm 35 d'épaisseur, recouvertes d'une couche d'étain de 2 à 3 μ (le poids d'étain au mètre carré varie de 25 à 40 ou 50 grammes).

II) CONSTITUTION

L'étamage *au trempé*, dont nous venons de parler, provoque la formation, sur l'acier doux, d'une combinaison définie entre le fer et l'étain de formule Fe Sn² et, au-dessus de cette couche, d'une pellicule d'étain pur, que nous pouvons reproduire schématiquement par la figure ci-dessous (Fig. 2).

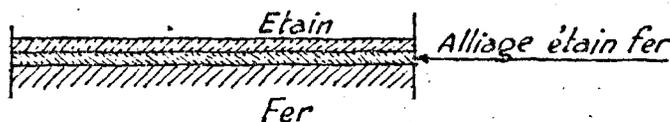
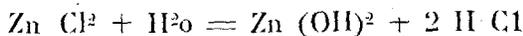


Fig. 2

Cette combinaison Fe Sn² est provoquée par la dissolution d'un peu de fer par l'étain fondu. Le chlorure de zinc fondu que traverse le fer avant de pénétrer dans le bain d'étain, préparerait cette combinaison en libérant du fer très divisé, suivant les réactions chimiques (proposées par J. C. JONES) :



L'importance de la couche Fe Sn² dépend et de la température du bain d'étain et du temps d'étamage. HOMRE (cité par GIRE) ad-

met que la quantité d'étain ainsi combinée varie entre 10 et 25 % de la quantité totale d'étain fixée sur le fer.

III) ESSAIS EFFECTUES SUR LA FEUILLE DE FER BLANC

La feuille de fer-blanc, ainsi préparée, est soumise au laboratoire aux essais suivants :

1° Mesure de la résistance du fer étamé à la cassure

C'est l'essai de pliage Jenkins. L'échantillon, découpé dans la feuille de fer-blanc, est pris dans un mors qui le tient vertical. Un cadre métallique (fig. 3) pivotant autour de son axe, fait fléchir l'échantillon de 180° alternativement dans un sens et dans l'autre. On compte le nombre de fléchissements nécessaires pour arriver à la rupture de l'échantillon. On fait deux essais : l'un sur un échantillon découpé dans la feuille suivant le sens du laminage, l'autre sur un échantillon découpé dans la feuille suivant le sens perpendiculaire à celui du laminage (fig. 4 et 5).

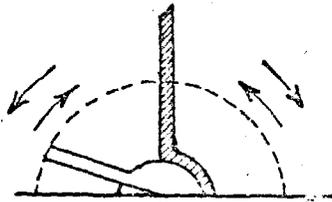


Fig. 3

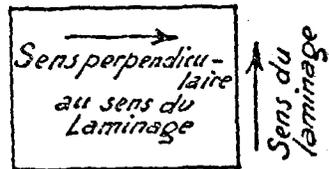


Fig. 4

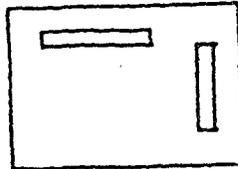


Fig. 5

Il existe des normes, variables suivant l'épaisseur du fer-blanc et aussi suivant sa qualité (fer-blanc destiné ou non à l'emboutissage).

2°/ Indice Erichsen

Une bille d'acier (de diamètre déterminé) est enfoncée, par pression, dans un échantillon de fer étamé jusqu'à ce que se produise une craquelure. Cet essai est effectué à la machine Guillery (dont la pression est assurée par une pompe à huile) ou à la machine Erichsen (fig. 6) dont voici le fonctionnement :

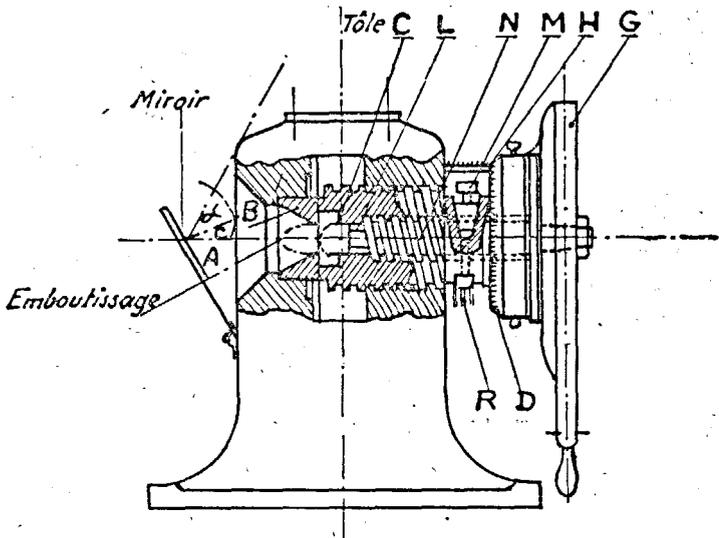


Fig.6 - Machine Erichsen

On serre la feuille de fer-blanc entre la butée B et la vis C, en faisant tourner le volant G. En libérant ensuite l'enclenchement M, on désolidarise l'arbre intérieur L de la vis extérieure C. On continue alors à faire tourner lentement le volant G, qui n'entraîne plus maintenant que l'arbre fileté L. Cet arbre fileté L porte, à son extrémité antérieure, une bille d'acier de 20 mm de diamètre. La profondeur du renflement qui se produit ainsi se mesure sur les graduations H et D à 0,01 mm près (vis micrométrique).

On mesure, ainsi, la traction supportée dans les deux sens (sens du laminage et sens perpendiculaire à ce dernier) par la feuille de fer-blanc.

Ici aussi, il existe des normes. A chaque épaisseur de tôle (indiquée en centièmes de millimètre) correspond un emboutissage, exprimé en millimètres. La courbe à l'allure de la figure 7.

ÉPAISSEUR DE FER-BLANC	EMBOUTISSAGE
0 mm 20	6 mm
0 mm 25	6 mm 5
0 mm 30	7 mm
0 mm 35	7 mm 3

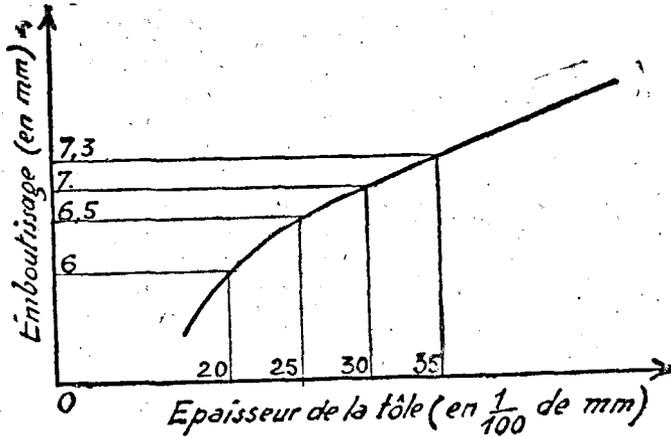


Fig. 7

3° Essai d'emboutissage pratique

L'essai ci-dessus indiqué doit être complété par un essai d'emboutissage pratique, c'est-à-dire un *essai de compression à surface constante*.

Une presse, (adaptée pour une épaisseur de tôle déterminée : 0 mm 25 par exemple) emboutit plusieurs disques de tôle de cette

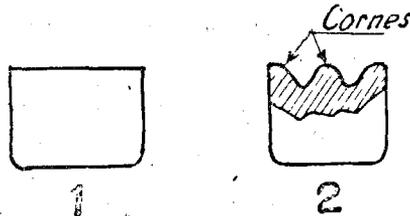


Fig. 8

épaisseur, en les transformant en petits godets. L'examen de ceux-ci permet d'apprécier le recuit auquel a été soumis le fer. Lorsque ce

dernier a été bien recuit, le godet à la forme 1 (les bords sont absolument nets et la surface polie). Lorsqu'au contraire le métal n'a pas subi un recuit suffisant, le bord du godet présente des cornes (forme 2). D'autre part, en examinant la surface du godet près des cornes, on peut se rendre compte de la grosseur de la cristallisation (la présence de marbrures — la peau de crapaud — est en effet l'indice d'une très grosse cristallisation, donc d'un mauvais recuit).

4° Essai de porosité de la feuille

Cet essai renseigne sur l'homogénéité de la couche d'étain couvrant la feuille. Il a pour but de mettre en évidence les points où la couche d'étain ne recouvre pas la tôle.

Il ne prend, d'ailleurs, son véritable sens que lorsqu'il est appliqué à l'examen de la boîte, une fois celle-ci achevée. En effet, les opérations que subit la feuille au cours de la confection de la boîte ne font qu'agrandir et augmenter les pores déjà existants. Néanmoins, au départ de l'usine, il est utile de s'assurer de l'homogénéité plus ou moins satisfaisante de cette feuille, qui la fera rebuter ou non.

Trois méthodes sont actuellement employées :

a) *Essai au ferricyanure de potassium* —

C'est le plus anciennement pratiqué. Le principe en est le suivant : lorsque le fer-blanc est en contact intime avec une surface contenant du ferricyanure de potassium, la surface bleuit partout où le fer est touché (formation de ferricyanure ferreux ou Bleu de Turnbull). Comme support de ferricyanure, on utilise une solution de gélatine qu'on laisse prendre en gel sur la plaque de fer-blanc. Celle-ci, bien entendu, doit être exempte d'impuretés (huile en particulier). On doit la lessiver à l'eau savonneuse, la dégraisser au mélange éther-alcool, et, finalement, la plonger rapidement dans une solution froide d'acide sulfurique à 5 %.

Cet essai a l'inconvénient de reproduire inexactement la forme des pores et d'en déformer l'importance.

MACNAUGHTAN, CLARKE et PRYTERK ont amélioré la méthode. Ils ont d'abord perfectionné le dégraissage, qui se fait soit en plongeant la plaque de fer-blanc dans une solution bouillante de silicate de sodium à 1 %, soit en la montant en cathode dans un bain aqueux de carbonate de soude à 0,5 % et en la soumettant sous une tension de 1 volts environ, jusqu'à ce que les premières bulles gazeuses viennent se dégager à la surface. La plaque dégraissée suivant l'une des deux méthodes, est recouverte d'un papier à grain très fin, imbibé d'une solution à 1 pour cent de ferricyanure. Après une heure, on enlève le papier, les pores sont marqués en taches bleues facilement dénombrables.

b) *Essai à l'eau chaude.*

Principe : Comme nous l'indiquons au chapitre « Corrosion », fer et étain, au contact d'eau chaude, forment un élément de pile. L'étain étant cathodique par rapport au fer, c'est ce dernier qui se corrode tandis que l'étain demeure intact.

La plaque de fer blanc, préalablement dégraissée au silicate de soude ou par attaque cathodique, est suspendue verticalement dans un bain d'eau distillée à 95° C pendant 6 heures. Des taches de rouille très adhérentes se forment là où le fer est à nu.

c) *Essai par sulfuration électrolytique.*

C'est la méthode préconisée par GIRE. Son principe est basé sur le fait que l'étain réagit très lentement à l'action des sulfures, tandis que le fer se recouvre très rapidement d'une couche de sulfure ; d'autre part, la pellicule de sulfure d'étain très mince et adhérente est d'une couleur qui n'empêche pas de voir apparaître les points noirs de sulfure de fer, si petits soient-ils.

Il suffit donc d'exposer la plaque, pendant un laps de temps très court, à l'action des sulfures.

La plaque est soumise à l'action d'une solution diluée de carbonate de soude, suivie d'un passage dans un solvant des graisses. Ainsi préparée, elle est utilisée comme anode dans un bain de mono-sulfure de sodium, avec cathode en charbon. Après sulfuration, la plaque est lavée légèrement dans un courant d'eau distillée et examinée sous un verre divisé en centimètres carrés, qui permet de dénombrer facilement les pores et de fixer leur répartition.

5° Epaisseur et régularité de la couche d'étain

On prélève çà et là dans une ou plusieurs feuilles des disques de fer-blanc dans lesquels on dose l'étain par les méthodes classiques.

6° Examens microscopiques de la cassure

L'échantillon provenant de l'essai de pliage Jenkins est examiné au faible grossissement ($G = 6$) qui permet déjà de se rendre compte des inclusions possibles.

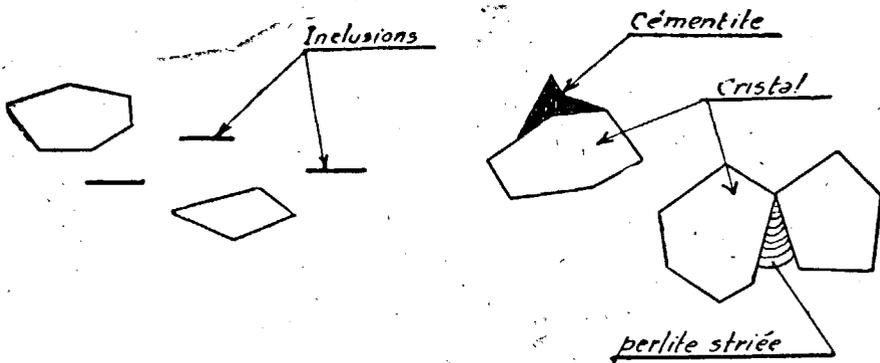
Après polissage des échantillons en coupe, on peut procéder à l'examen micrographique.

a) $G = 100$. — On se rend compte de la grosseur de la cristallisation, dans les deux sens (sens du laminage, sens perpendiculaire au laminage). Cette grosseur de cristallisation est exprimée par le nombre de cristaux au millimètre carré. Un fer bien recuit doit présenter des cristaux équi-axes.

b) $G = 750$. — Ce grossissement permet d'apercevoir très nettement les inclusions éventuelles qui sont présentées par des lignes noires. Il permet aussi de faire l'examen du joint des cristaux :

α la présence de cémentite coalescée indique un recuit, en piles, à une température voisine de 700° ;

β la présence de perlite striée indique un recuit, en feuilles, à une température de $900^\circ - 950^\circ$ (fig. 9).



— Fig. 9 —

7° Analyse chimique de l'acier doux

La composition élémentaire du métal varie un peu, suivant que l'on a affaire à un *acier calmé* ou à un *acier non calmé*.

Lors de la coulée du métal, des soufflures apparaissent, au niveau desquelles cristallisent le soufre et le phosphore. Lorsque l'installation ne permet pas de fortes pressions aux cylindres du laminoir, on est obligé de *calmer* l'acier pour supprimer ces soufflures et rendre le métal homogène. A cet effet, on ajoute de l'*aluminium* et du *silicium* (l'aluminium seul rendrait le métal trop gras ; en particulier, il entraverait, dans le cas d'une coulée en source, la remontée du métal dans les lingotières). Le silicium a pour effet d'éclaircir le bain.

Lorsqu'on peut obtenir de fortes pressions aux cylindres du laminoir, les soufflures se soudent et disparaissent. C'est l'acier non calmé, auquel on ajoute du *phosphore* pour en augmenter la raideur et faciliter le décollage des feuilles après laminage.

Un bon acier doux doit avoir la composition suivante :

ACIER CALMÉ	ACIER NON CALMÉ
C : 0,08 à 0,12 %	C : 0,08 à 0,12 %
Mn : 0,45 à 0,50 %	Mn : 0,45 à 0,50 %
Si : 0,10 %	Si : 0
P : 0,03 %	P : 0,08 %
S : traces	S : traces

Tous ces éléments sont dosés suivant les méthodes classiques.

IV) LA BOITE DE FER ÉTAMÉ

La feuille de fer-blanc, ainsi préparée et soumise aux essais ci-dessus indiqués, va servir à la fabrication de la boîte.

La boîte de fer-blanc pour conserves a été utilisée pour la première fois en 1810. C'est un Anglais, Peter DURAND, qui obtint de son gouvernement un brevet pour un procédé dans lequel il se servait, pour la première fois, de récipients en fer étamé, à la place de bocaux de verre utilisés pour la conserve de produits alimentaires.

Depuis cette date, différentes formes de boîtes, variant également avec les modes d'ouverture, ont été tour à tour utilisées, mais leur fabrication se ramène toujours aux procédés que voici :

A) Fabrication

La boîte métallique comprend trois parties : le corps, le fond et le couvercle. Ces pièces sont découpées dans la feuille suivant les formes et les dimensions que l'on veut obtenir.

On soudait autrefois à *plat* les deux bords de la pièce pour constituer le corps, auquel le fond était soudé. A l'usine de conserve, le remplissage de la boîte terminé, le couvercle était alors soudé.

Ce procédé, laborieux, qui n'était d'ailleurs pas sans inconvénients (la soudure renferme 66 % de plomb) quand il s'agissait de souder le couvercle à même la boîte remplie, a fait place, depuis le début du siècle, à un procédé bien plus élégant, le *sertissage*. Notons, toutefois, que pour la fabrication des boîtes destinées à la conserve de poisson, on emploie la technique mixte suivante : fond et corps arrivent soudés dans les Conserveries, où se fait ultérieurement la pose du couvercle par *sertissage*. Les progrès réalisés dans la technique de la soudure, interposée sans bavure entre corps et couvercle,

permettent de considérer ces boîtes — dites « à décollage » — comme les égales des boîtes entièrement serties. Elles ont même l'avantage de pouvoir s'ouvrir très facilement à l'aide d'une clef passée dans la bague de métal dépassant le bord du couvercle, et de permettre ainsi une présentation impeccable du poisson emboîté.

Toutes les autres boîtes (il s'agit, pour la plupart, de boîtes cylindriques) sont confectionnées par sertissage du fond et du couvercle au corps. D'autre part, au lieu d'être soudés à plat, les deux bords de la pièce destinée au corps de la boîte sont d'abord *agrafés* puis *contresoudés*. On voit tout de suite les avantages qui en résultent :

1° On évite le contact direct soudure-produit (fig. 10) ;

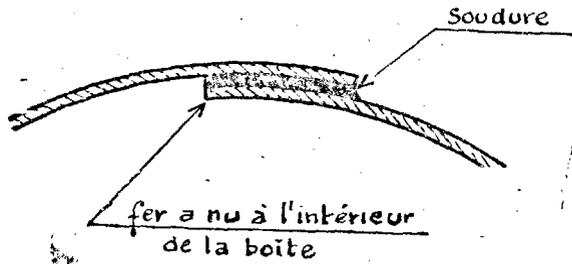
2° On évite le contact direct fer-produit. En effet, la surface de fer mise à nu par la coupe est enrobée dans l'agrafe et isolée du produit. Le contact de ce dernier avec le fer ne peut donc se produire qu'aux craquelures éventuelles, au niveau de l'agrafe, de la couche d'étain ou de la couche d'alliage.

Toutes ces opérations — dont nous indiquons ci-dessous le détail — sont réalisées, en général, à l'aide de machines automatiques qui peuvent atteindre la cadence de 250 boîtes à la minute (O. et J. W. JONES) :

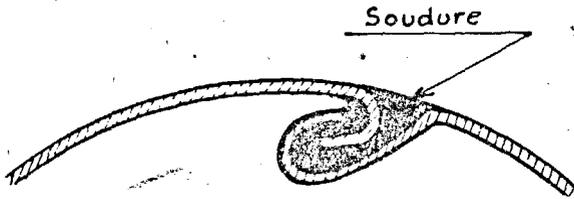
Les feuilles de tôle étamée — servant à la confection du corps — sont découpées en pièces rectangulaires acheminées vers une machine qui les entaille dans les angles et replie les bords verticaux. Les plis *d'agrafage*, ainsi formés, sont engagés l'un dans l'autre et martelés. Le joint obtenu est alors *contresoudé*. Le cylindre a ses bords rabattus perpendiculairement à son axe, auxquels par sertissage seront fixés fond et couvercle. Ces derniers, identiques, sont découpés à la machine et estampés concentriquement (cercles concentriques ou gradins, (fig. 11) pour leur donner plus de rigidité (1). Un joint liquide ou plastique destiné à renforcer l'étanchéité de la boîte est déposé à la périphérie des fonds, juste avant le sertissage. Cette dernière opération s'effectue alors en deux temps. Le fond vient se poser exactement sous le bord de la boîte, une première molette s'approche du bord du corps (c'est l'opération dite de première passe) ; une seconde molette, remplaçant la première, serre fortement l'agrafe et l'aplatit (deuxième passe). La boîte munie de son fond, est alors essayée à la machine à air comprimé, afin que soit vérifiée son étanchéité parfaite.

A l'usine de conserve, la boîte remplie, le couvercle est alors posé et fixé également par sertissage. Des sertisseuses automatiques, possédant un plateau à 6 ou 8 encoches, amènent les boîtes.

(1) Cette rigidité permet aux fonds, distendus pendant l'autoclavage, de reprendre leur position normale après la stérilisation.



A - Corps de boîte soudé à plat



B - Corps de boîte agrafé contresoudé

Fig. 10

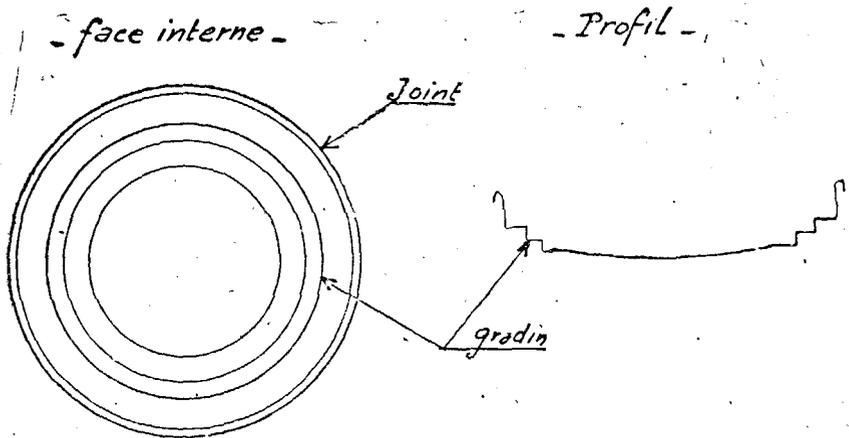


Fig. 11 - Cercles concentriques ou gradins

sous un distributeur de couvercles et, de là, sous les molettes de sertissage. La vitesse de sertissage du couvercle peut atteindre, dans les Conserveries, une moyenne de 3.000 boîtes à l'heure.

B) Différents types de boîtes

On trouve, dans le commerce, deux types principaux de boîtes : la boîte *cylindrique* et la boîte *parallépipédique*, moins haute que large : la boîte de poisson. A côté de ces deux types, on trouve encore des boîtes parallépipédiques, de forme haute (telle la boîte d'asperges), des boîtes de formes spéciales pour jambons, poulets, etc...

La boîte cylindrique est, de loin, la plus utilisée. Elle est, d'ailleurs, plus facile à confectionner puisqu'elle roule facilement, et peut se déplacer sous l'influence de son propre poids. En général, on y conserve légumes, fruits, confitures, viandes, pâtés et thons. On trouve dans le commerce tous les formats, depuis la boîte minuscule d'extrait de tomate jusqu'au format 5 kg.

La boîte de poisson présente quelques variantes suivant la forme du produit conservé : la boîte de sardines est bien connue, la boîte de maquereaux est oblongue, la boîte pour filets de thon est ovale.

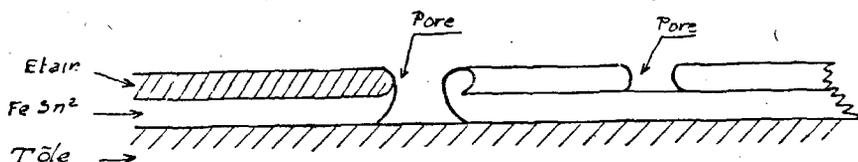
C) Réactions chimiques entre la boîte de fer-blanc et son contenu

La facilité avec laquelle — en présence d'un décapant tel que la résine ou le chlorure de zinc ammoniacal — se soudent deux pièces de fer-blanc préparé par étamage au trempé, a beaucoup contribué à l'essor pris par la boîte de fer étamé. D'autre part, en plus des autres qualités du fer-blanc dont nous parlerons à la fin de ce chapitre, la boîte de conserve résiste assez bien, dans l'ensemble, aux produits alimentaires qu'elle renferme. Ce dernier point — le plus important — mérite qu'on s'y attarde.

Comme dans tous les problèmes de revêtement où on exige de ce dernier l'effet protecteur maximum, l'idéal est d'obtenir une couche d'étain de bonne qualité, suffisamment épaisse, bien homogène et bien accrochée au fer sous-jacent. L'homogénéité n'est pas chose facile à réaliser, l'étalement de la couche d'étain se faisant à l'aide des cylindres dont les vibrations peuvent nuire à l'uniformité de la pellicule. L'accrochage de cette dernière dépend de deux opérations préalables auxquelles il faut aussi apporter tous les soins désirables : il s'agit du laminage de l'acier doux et de son décapage. La première a pour but d'aplanir au maximum la feuille, la seconde d'éliminer les oxydes et d'ouvrir les joints des cristaux sur lesquels s'accrochera l'étain.

Le microscope montre (fig. 12), sur une feuille de fer blanc, même de première qualité, de petites cavités dans la couche d'étain.

Les unes atteignent seulement la couche Fe Sn², les autres arrivent jusqu'au fer. Ces petites cavités ou pores se retrouvent dans la boîte souvent même accentuées par les opérations subies au cours de sa fabrication. C'est ainsi que ceux qui n'atteignaient que la couche Fe Sn² peuvent arriver au fer sous-jacent, par suite du manque de malléabilité de cet alliage.



— Fig. 12 —

Ces pores sont vraisemblablement le point de départ de l'attaque ultérieure de la boîte par les divers agents corrosifs (notamment les acides organiques qui y sont contenus).

1° Actions des acides organiques — Corrosion du fer-blanc

Cette corrosion lente est responsable de graves pertes, subies de tout temps parmi les stocks de conserves. Aussi de nombreux auteurs se sont-ils occupés de cette importante question (KOHMAN, SANBORN, HOAR, CULPEPPER, MOON, GIRE, CHEFTEL, NEHRING, BRYAN, MORRIS). Ils sont, dans l'ensemble, d'accord pour considérer la boîte de conserve comme un élément de pile : deux métaux (fer et étain), en contact, forment un circuit fermé sur un électrolyte (jus de la boîte plus ou moins chargé en sels) où passe un courant électrique, allant de l'anode (négative) à la cathode (positive), à travers l'électrolyte. La source du courant provient de la dissolution d'un des deux métaux (le métal anodique), pendant que l'autre (métal noble ou cathodique) reste intact. Quel est, du fer ou de l'étain, le métal anodique et quel est le cathodique ? L'échelle des tensions (tableau ci-dessous), nous montre que l'étain est cathodique par rapport au

Mg	Al	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Sb	As	Bi	Cu	Hg	Ag	Au
----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

(tout métal placé à gauche du métal de base peut constituer, théoriquement, un revêtement protecteur inhibiteur ; inversement, il activera la corrosion dans les parties à nu s'il est placé à droite du métal de base).

fer. La dissolution ou corrosion de ce dernier doit donc être accélérée par l'étain. C'est, en effet, ce que l'on constate lorsque fer et

étain se trouvent en présence d'une solution diluée d'acide sulfurique, d'une solution de chlorure de sodium ou tout simplement d'eau chaude (fig. 13).

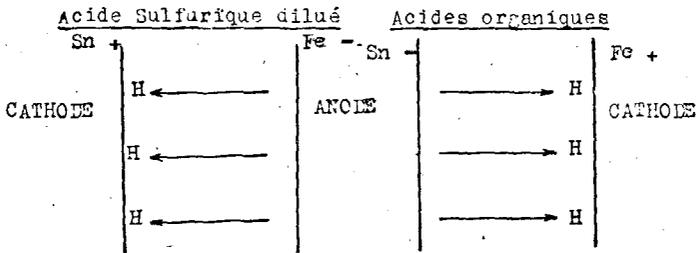
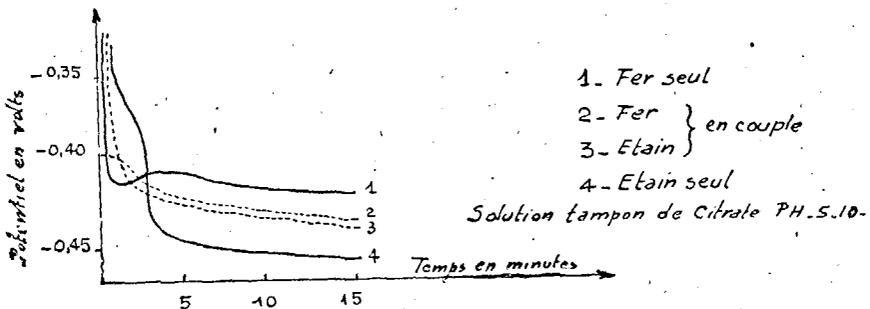


Fig. 13

a) Mais ces mêmes auteurs se sont aperçus que si l'électrolyte contient des acides capables de donner des sels complexes stables avec l'étain (1) (acides acétique, citrique, malique, lactique, oxalique), la force électromotrice du couple étain-fer se trouve rapidement inversée. L'étain devient métal anodique et protège ainsi le fer de la corrosion. C'est généralement le cas de la boîte de conserves qui contient les sels d'acides précités. L'étain se dissout en quantité notable, les quantités de fer qui passent en solution sont minimales et l'hydrogène, se dégageant sur le fer, forme autour de ce dernier une pellicule et le phénomène tend à s'arrêter par suite de la polarisa-



— Fig. 14 —

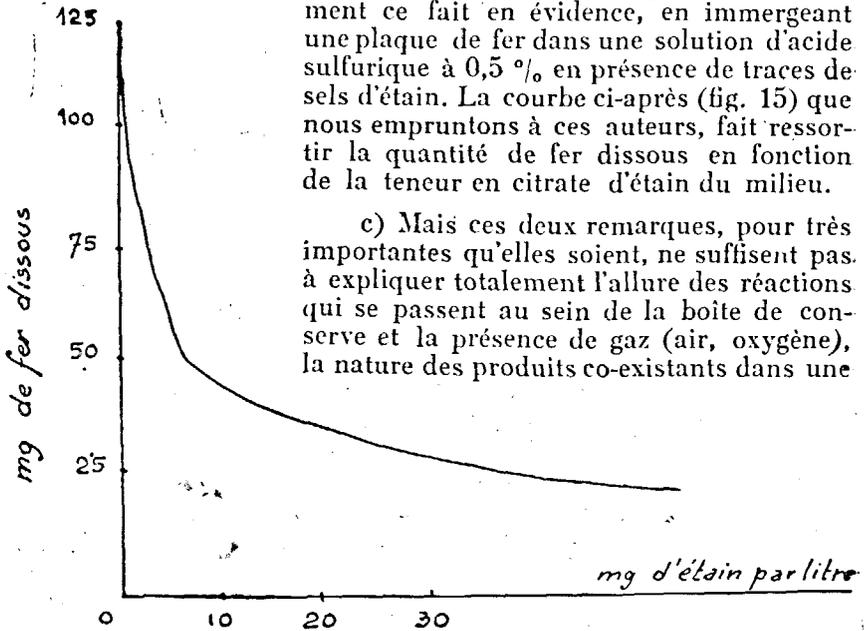
tion de la cathode. La figure ci-dessous (figure 14) — empruntée à HIOAR (cité par CHEFTEL) illustre bien les variations du potentiel

(1) Les ions complexes stables diminuant dans une très forte proportion la concentration d'ions stanneux à la surface de l'électrode et, par suite, provoquant un abaissement très sensible du potentiel, tandis que les ions complexes pouvant se former avec l'acide sulfurique sont très instables, n'influençant donc que peu le potentiel de l'étain.

des deux métaux, isolés ou en couple, immergés dans une solution d'acide citrique contenant du citrate de soude de PII 5 environ. Ces variations sont rapportées à l'électrode normale à hydrogène. On voit nettement sur la figure l'étain prendre un potentiel négatif vis-à-vis du fer. On remarque même les points où potentiels s'inversent.

b) De plus, fait aussi important, les sels d'étain formés sont des inhibiteurs de la corrosion du fer, et, même s'il ne reste plus d'étain pour protéger électrolytiquement le fer, ils ralentissent ou arrêtent la corrosion.

MORRIS et BRYAN ont pu mettre nettement ce fait en évidence, en immergeant une plaque de fer dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 % en présence de traces de sels d'étain. La courbe ci-après (fig. 15) que nous empruntons à ces auteurs, fait ressortir la quantité de fer dissous en fonction de la teneur en citrate d'étain du milieu.



— Fig. 15 —

même boîte et par suite, leurs réactions diverses et simultanées vis-à-vis du fer et de l'étain nous font prévoir qu'elles auront une répercussion sur l'allure du phénomène électrolytique. L'acidité du milieu, s'exerçant sur les pores qui existent fatalement — même sur un fer blanc bien préparé — est le point de départ de la corrosion, mais cette dernière sera influencée par de nombreux facteurs qui en modifieront la vitesse.

D'une façon générale, on peut dire que les facteurs qui adsorbent les ions stanneux, inhibiteurs de la corrosion, ou ceux qui adsorbent les ions hydrogène, dépolarisant ainsi la pile étain-fer, accéléreront la corrosion. Ceux qui, au contraire, augmenteront le

surpotentiel de dégagement de l'hydrogène sur le métal cathodique, retarderont cette corrosion.

C'est l'étude de ces facteurs qui a donné lieu, avant la guerre, à de nombreuses recherches, non seulement aux États-Unis et en Angleterre, mais aussi en France (CHEFTEL, GIRE, LASAUSSE) ainsi qu'en témoigne le très intéressant travail de CHEFTEL sur la corrosion du fer-blanc.

α) *Acidité.* — Il est à remarquer que les conserves ont, dans leur très grande majorité, un PH inférieur à 7 et il est normal qu'on ait tenté d'expliquer les phénomènes de corrosion par la plus ou moins grande acidité du milieu conservé. En réalité, il n'y a pas toujours proportionnalité — comme on pourrait le croire — entre le PH et la corrosion du métal. On a même constaté que les jus de fruits les moins acides (PH aux environs de 4,5) ont une action corrosive plus marquée que les jus de fruits plus acides. Les pommes qui ne renferment que 1 % d'acide malique, semblent favoriser la corrosion plus que ne le font les cerises qui en contiennent 1,3%. Certains légumes, plus acides, que les fruits (les épinards, par exemple, qui contiennent 3 % d'acide oxalique) sont souvent moins corrosifs.

La conclusion à laquelle ont abouti les nombreuses recherches effectuées est que l'activité de l'attaque du fer-blanc par les solutions d'acides organiques paraît bien être maxima pour un PH situé entre 4 et 4,5. Toutefois, l'acidité ne serait pas un facteur essentiel en soi :

— La corrosion serait accélérée ou ralentie par des substances dont l'action se ferait plus ou moins sentir suivant l'acidité du milieu ;

— A PH égal, interviendrait, d'autre part, la nature de l'acide organique.

En bref, il est difficile de prévoir quelle peut être l'importance de la corrosion des boîtes, connaissant uniquement l'acidité du produit conservé.

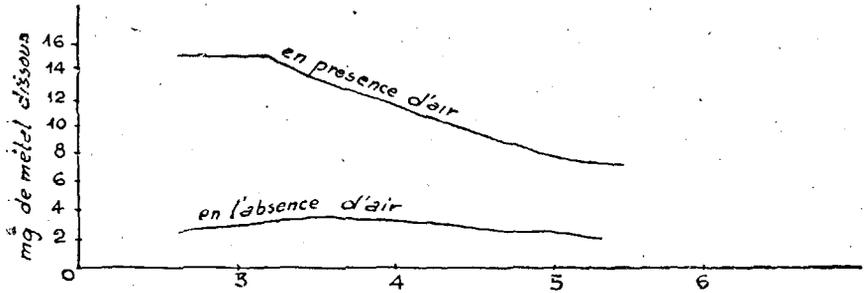
β) *Oxygène ou Air.* — Ce sont aussi des facteurs très importants qui agissent en brûlant les pellicules protectrices d'hydrogène, dépolarisant ainsi la pile et permettant, par conséquent, la reprise de la corrosion.

De nombreux essais, tendant à montrer le rôle néfaste joué par l'air ou l'oxygène, ont été réalisés. Voici, par exemple, le tableau ci-après, emprunté à GIRE, et montrant l'influence de l'oxygène et de l'air dans l'attaque d'un fer-blanc par l'acide acétique.

Citons encore les travaux de MORRIS et BRYAN montrant (fig. 16) l'influence de l'air sur la corrosion du métal, en présence d'une solution d'acide organique (acide citrique + citrate de soude).

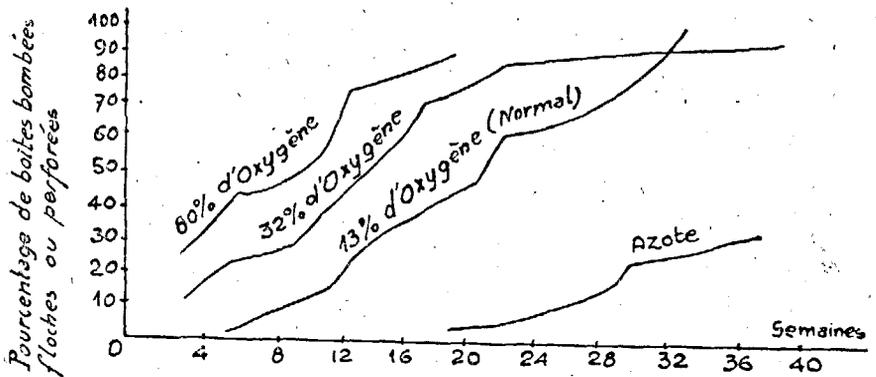
Influence de l'oxygène dans l'attaque du fer blanc par l'acide acétique

ATMOSPHÈRE	ÉTAIN DISSOUS EN GRAMMES AU MÈTRE CARRÉ	FER DISSOUS EN GRAMMES AU MÈTRE CARRÉ
Oxygène.....	6	69
Air.....	3,1	34
Vide.....	traces	15,5



— Fig. 16 —

Relatons, enfin, les expériences pratiques de KOHMAN et SANBORN modifiant, toutes choses égales d'ailleurs, la nature et le pourcentage des gaz en contact avec les produits conservés et exprimant leurs résultats en fonction du nombre de boîtes *bombées* dans un temps déterminé (fig. 17)



— Fig. 17 —

δ) *Température ambiante.* — Le stockage des boîtes à une température élevée accélère les réactions chimiques et notamment la corrosion. C'est un fait courant, en effet, de voir des boîtes — présentant un début de corrosion — bomber rapidement sous l'action des fortes chaleurs de l'été.

ε) *Colloïdes.* — Certains colloïdes (agar-agar, gélatine) exercent sur la corrosion un effet protecteur, surtout aux acidités élevées. Ces produits protecteurs sont surtout efficaces lorsque leur concentration est faible. Ils agissent vraisemblablement en augmentant le surpotentiel de dégagement d'hydrogène sur le métal cathodique.

ς) *Pigments des fruits.* — Les pigments anthocyaniques des fruits — nous le verrons plus loin — absorbent les ions stanneux, accélérant ainsi la corrosion. Ils agissent peut-être aussi en fixant l'hydrogène et en dépolarisant la pile étain-fer.

ζ) *Nature de l'acier.* — Notons que ce facteur n'a pas d'action directe sur la corrosion mais a une importance pratique qui est loin d'être négligeable. MORRIS et BRYAN (cités par ROCQUET) ont, en effet, montré récemment que, lors de la corrosion, *une partie seulement de l'hydrogène se dégage sous la forme d'hydrogène moléculaire, le reste (hydrogène atomique) diffuse à travers le métal de la boîte.* Le rapport hydrogène dégagé/hydrogène diffusé est variable suivant la nature de l'acier utilisé pour faire le fer blanc. Le bombage de la boîte, ne dépendant que de l'hydrogène dégagé, est donc fonction de ce rapport.

2^e) *Action du soufre.*

Beaucoup de produits, d'origine végétale ou animale, renferment des composés où se trouve incluse la molécule de soufre : certains légumes (petits pois, haricots), les essences de moutarde et d'oignons, les crustacés, les tripes, les rognons, les foies. Plusieurs de ces composés sont bien connus : l'essence de moutarde contient un thio-alcool, l'*allylsénévol* ; les matières protéiques contiennent des acides thio-aminés (*cystéine, glutathion*).

Ces composés, sous l'influence de la chaleur, libèrent leur soufre, généralement sous forme d'hydrogène sulfuré qui réagit sur le fer et l'étain de la boîte en donnant lieu à la formation de sulfure d'étain (brun noir) et de sulfure de fer (noir).

Cette action, toutefois, n'a lieu qu'en présence d'oxygène (GIRE) et en milieu voisin de la neutralité (les sulfures de fer et d'étain sont solubles en milieu acide). C'est ainsi que les fruits — peu sulfurés il est vrai — et les légumes dont le PII est inférieur à 5,5 ne provoquent pas de sulfuration, alors que cette dernière est intense avec les crustacés dont le PII est voisin de 7.

En ce qui concerne le sulfure de fer, il se formera surtout aux endroits où le métal a subi un travail mécanique (gradins des fonds,

sertis et agrafe) et où, par conséquent, le fer — ou même simplement la couche Fe Sn₂ — sont à nu.

3° Actions du tanin et des matières colorantes des fruits

a) Certains végétaux (fraises) contiennent des *tanins* qui sont très sensibles, on le sait, à l'action du fer. Il se forme sur les parois internes de la boîte une coloration noire intense, même avec des traces de fer (que celui-ci soit apporté par les végétaux eux-mêmes ou que les couches d'alliage Fe Sn₂ ou de fer soient à nu).

b) Les matières colorantes des fruits font partie du groupe des *Anthocyanes*, glucosides dans lesquels une ou deux molécules de sucre (glucose, galactose, rhamnose, etc...) sont combinées à des molécules renfermant le noyau du *Flavonol* (ce dernier est un phénol rencontré à l'état libre ou salifié dans plusieurs matières colorantes d'origine végétale). Ces Anthocyanes, de par leur constitution, changeront de teinte suivant le pH du milieu et sous l'action de la chaleur. D'autre part, les ions stanneux, éminemment réducteurs, décoloreront partiellement ou en totalité ces pigments. Il en résultera souvent, dans une telle boîte de conserve, une coloration brun sale du jus de fruit.

D) La préparation des conserves en boîtes de fer-blanc

Tous ces phénomènes chimiques se traduisent, pratiquement, dans une boîte de conserve, de la façon suivante :

1° — Corrosion.

Le fer-blanc prend un aspect terne ; il se dépolit et se creuse par endroits. Quand l'attaque est prolongée, elle s'accompagne généralement d'un *bombage de la boîte*, par suite du dégagement d'hydrogène. Il est inutile d'insister sur l'importance de ce dernier point, le consommateur rejetant, avec raison toute boîte bombée (que le bombage soit d'origine bactériologique ou chimique et bien que cette dernière ne présente pour lui aucun danger). Il arrive même que le fer se dissolve complètement et amène, en un ou plusieurs points, la perforation de la boîte.

2° — Sulfuration.

Il y a irisation, plus exactement marmorisation brune violacée du métal et, en certains points, quand l'attaque est poussée, présence de tache brunes ou noires, pulvérulentes, dont l'aspect n'est guère engageant pour le consommateur.

3° — Changement de teinte ou décoloration des fruits.

Les jus de fruits changent de couleur, se décolorent même plus ou moins. La conserve, là non plus, n'a pas un aspect engageant.

Il était donc essentiel, afin d'éviter complètement, ou, du moins, dans une large mesure, les inconvénients que présente, dans certains cas, la boîte de fer étamé, d'utiliser les données que nous avons et c'est ainsi qu'avant guerre la préparation des conserves en boîtes de fer-blanc s'accompagnait de précautions qu'on peut résumer de la façon suivante :

a) *Effectuer un bon préchauffage et ménager un espace libre suffisant dans la boîte.*

C'est, de loin, la meilleure des précautions et qui est valable dans tous les cas. Le préchauffage consiste à chauffer les boîtes avant fermeture, à une température de 85° — 90°. Il a pour effet d'assurer l'élimination d'une grande partie de l'oxygène et de créer dans l'espace libre un vide partiel (d'autant plus poussé que l'espace vide sera plus grand) et que l'hydrogène éventuel devra combler avant de faire bomber la boîte. *L'élimination de l'oxygène retardera la corrosion, la sulfuration et évitera en même temps la destruction des vitamines par la chaleur.*

b) *Stocker les boîtes dans un local frais,* la chaleur activant les réactions chimiques et notamment la corrosion éventuelle du métal.

c) *Employer des vernis dans le cas des conserves de jus de fruits et des conserves où entrent des produits sulfurés.*

Les vernis, utilisés pour les premières, maintiendront les colorations naturelles des jus de fruits en empêchant le contact sels-stanneux-pigments anthocyaniques. Ils ne semblent pas, malheureusement, éviter en même temps la corrosion provoquée par certains de ces jus de fruits.

Les vernis, utilisés pour les secondes, sont les mêmes que pour les premières, à cela près qu'on leur incorpore de faibles quantités d'oxyde de zinc, captant l'hydrogène sulfuré et favorisant ainsi la formation du sulfure de zinc blanc.

d) *S'éloigner du pH critique 4,5* en additionnant certains fruits peu acides, d'acide citrique.

e) *Employer, dans le cas de conserves franchement corrosives (marinades acides) un fer-blanc de très bonne qualité et dont le poids d'étain au mètre carré atteint 45 grammes.*

E) Les qualités de la boîte de fer-blanc pour conserves

Nous avons déjà indiqué que dès la mise en pratique de la stérilisation comme moyen de conservation des denrées alimentaires, la boîte de fer-blanc avait pris le pas sur tout autre récipient (verre, grès) employé jusqu'alors et que cette adoption sans réserve était surtout due au fait que le fer étamé au trempé se prêtait assez

bien aux opérations de soudure pour que l'on pût, déjà, fabriquer en série de nombreux types de boîtes hermétiques et stérilisées.

La fabrication, plus récente, par sertissage et agrafage, n'a pas ralenti cet essor, puisque le fer-blanc, par sa bonne résistance mécanique, peut être hermétiquement serti et agrafé.

D'autre part, l'estampage des fonds et couvercles permet la déformation temporaire des boîtes pendant la stérilisation à l'autoclave, sans que soit atteinte la limite d'élasticité du métal.

L'étain protège également le fer de l'oxydation par l'air et permet aussi bien l'application éventuelle d'impressions externes que de vernis internes.

Quant à la résistance à la corrosion, nous venons de voir qu'en prenant les précautions ci-dessus indiquées, la boîte de fer-blanc se prête à la conservation de multiples produits alimentaires, y compris la gamme des « corrosifs » tels que les fruits et les marinades acides.

Toxicologie de l'étain et de ses sels

L'apport de plomb dans une denrée conservée ne peut plus être incriminé à l'emballage qui la renferme étant donné, d'une part, que la Répression des Fraudes prescrit l'étamage à l'étain fin (1) et d'autre part que la fabrication de l'emballage par agrafage et contresoudage évite au produit conservé le contact des soudures plombifères.

Quant à l'étain lui-même et à ses sels — solubles et insolubles — que peuvent renfermer les produits conservés (en plus ou moins grande quantité suivant la durée du stockage des boîtes et leur attaque plus ou moins prononcée), ils ne sont pas toxiques (2). Tout au plus peuvent-ils donner une saveur légèrement métallique s'ils se trouvent en quantité notable dans la boîte. Il n'a jamais été relaté, d'ailleurs, de cas d'empoisonnement par l'étain à la suite de l'ingestion de denrées alimentaires conservées dans des boîtes en fer-blanc.

Résumons-nous en disant que l'usage de plus en plus large de tels emballages (peu coûteux, par surcroît), est pleinement justifié. L'expérience — jusqu'en 1940 — l'a prouvé.

(1) Circulaire du 3 août 1912.

(2) La médication, prolongée et absolument inoffensive — dans certaines dermatoses d'étain colloïdal et d'oxyde d'étain, en est une preuve.

CHAPITRE II

Etat actuel de la question

Mais depuis cinq ans, l'Industrie du fer-blanc, comme les autres industries, s'est ressentie de la pénurie de matières premières et il a fallu, par suite d'un manque à peu près total d'étain (que nous importions) abandonner *progressivement* la fabrication du fer étamé, se passer de la soudure normale (à base de plomb et d'étain) employée jusqu'ici dans la confection des boîtes métalliques et entreprendre la fabrication de *fer noir verni*.

De nouvelles techniques de fabrication ont donc vu le jour depuis 1910. Il est essentiel, pour une parfaite compréhension du problème, d'en faire un exposé *chronologique*. Les fabriques, au fur et à mesure de la disparition des matières premières, ont dû, chaque fois, adapter leur matériel ancien ou en créer de nouveaux. Ces transformations ont fait maintenir certains types de boîtes d'avant-guerre et en ont créé de nouveaux. Aussi serait-il vain de chercher la formule nouvelle idéale de fabrication de boîtes. C'est tout un ensemble de formules qu'il faut décrire et commenter, formules qui montreront à la fois et la complexité du problème et l'ingéniosité déployée par les techniciens pour vaincre les difficultés croissantes survenues dans une période sans précédent dans l'histoire.

Le fer noir verni (phosphatation et vernissage), le double agrafage avec joint de latex, la soudure électrique, la boîte emboutie en fer noir verni, tels sont les chapitres d'actualité que nous allons successivement étudier. Nous dirons enfin un mot des métaux de remplacement.

1) Fer noir verni

Lorsque l'Industrie de la boîte de conserve s'est trouvée dans l'obligation de diminuer sa consommation d'étain, elle ne pouvait envisager que les deux solutions suivantes :

- Réduire au minimum l'épaisseur de la couche d'étain de la feuille de fer-blanc.
- Ne faire en fer-blanc qu'une partie de la boîte.

La première solution était difficilement acceptable : pour déposer de faibles couches d'étain (5 à 10 g. au mètre carré) la méthode électrolytique est tout indiquée mais elle exige des installations que l'Industrie de la Conserve ne possède pas. Au reste, cette méthode ne fait pas naître, comme dans l'étamage ordinaire à chaud, la couche d'alliage étain-fer dont la présence est nécessaire pour retenir l'étain à la surface du fer. Enfin, troisième objection, lorsque, ultérieurement, les deux parties du corps de la boîte doivent être soudées, la soudure se fait mal lorsque le fer n'a pas été étamé au trempé. Une méthode mixte, assez récemment employée en Allemagne, consiste à passer rapidement les feuilles de fer-blanc obtenu par électrolyse dans un bain d'huile de palme (à la température de fusion de l'étain). Là combinaison étain-fer peut alors se former mais, au refroidissement, il y a contraction de la couche d'étain.

Par contre, la deuxième solution offrait l'avantage de continuer à utiliser les installations tant pour l'étamage du fer-blanc que pour la soudure du corps de la boîte. Cet avantage était surtout très net pour les boîtes à forme basse. Mais, même pour la boîte du type 4/1 légumes, en utilisant du fer-blanc pour réaliser le corps et du fer non étamé (ou fer noir) pour le couvercle et le fond, on réalisait une économie d'étain d'environ 50 % sur la consommation d'étain nécessaire à la fabrication d'une boîte entièrement en fer-blanc.

Dans une telle *boîte mixte*, on ne pouvait laisser le fer sans aucune protection, car le couple formé entre ce métal et l'étamage du corps aurait provoqué une corrosion rapide, étant donné l'importance des surfaces cathodique et anodique, de la pile ainsi formée. Il fallait, à tout prix, protéger ce fer, par une couche de vernis, par exemple, pour arrêter — ou tout au moins limiter sa corrosion.

A) Phosphatation — Parkérisation — Bondérisation

La fabrication de telles boîtes mixtes exigeant donc du fer noir verni, comment fabriquer ce dernier ou, plus exactement, comment « accrocher » des vernis sur ce fer non étamé ?

On peut étendre facilement une couche homogène de vernis sur une feuille de fer-blanc, après simple nettoyage de cette dernière. La tôle, elle, très oxydable, doit être préalablement bien décapée.

Une première méthode consiste à vernir la feuille de tôle, immédiatement après son décapage. Cette opération pourra très bien se faire dans les usines de boîtes métalliques qui préparent, elles-mêmes, leurs feuilles d'acier doux.

Une deuxième méthode consiste à traiter préalablement la tôle avant son vernissage. On a cherché, en effet, à créer un support pour le vernis, support qui préserverait en même temps la tôle sous-jacente : on a été ainsi conduit à phosphater préalablement le fer.

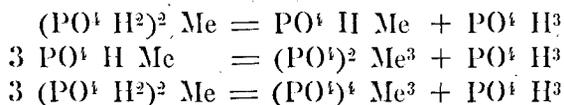
Cette phosphatation légère, de nature cristalline, servira d'intermédiaire, sera le trait d'union entre la tôle et le vernis protecteur.

La protection des métaux ferreux par immersion dans les solutions phosphoriques est connue depuis 1908 et a été perfectionnée dans les années suivantes par PARKER. Le principe en est le suivant :

Quand on plonge une pièce d'acier dans une solution d'acide phosphorique ou de phosphates de fer, de manganèse, de zinc, il y a attaque, avec dégagement d'hydrogène et formation à la surface d'une couche microcristalline de phosphates complexes. Au bout de quelque temps, la surface est suffisamment recouverte pour que le dégagement d'hydrogène cesse. La couche de phosphates (de 3 à 5 μ . d'épaisseur), offre déjà une certaine protection contre la corrosion, assez faible en elle-même, mais les résultats sont meilleurs si on la complète par une finition, en l'occurrence un enduit de vernis, pour lequel la couche de phosphates constitue une bonne base : le vernis fluide, en effet, coule dans les joints de cette multitude de micro-cristaux, obturant complètement les capillaires.

La *Bondérisation* est précisément cette phosphatation que nous recherchons, phosphatation de très courte durée pour préparer les pièces aux vernis sans essayer d'obtenir, à proprement parler, un effet protecteur de la couche de phosphates (la *Parkérisation* proprement dite étant une phosphatation assez poussée). Cette bondérisation, faite il y a quelques années encore, dans des bains différents des bains de phosphatation proprement dits, du type Parker, s'opère aujourd'hui dans les mêmes bains, en faisant varier simplement la durée de séjour, le plus souvent inférieure à la minute (10 à 60 secondes) pour les aciers ordinaires. Ces bains (1) présentent l'inconvénient de n'être que peu de temps actifs ; on y remédie en ajoutant au bain un corps oxydant (nitrites et surtout nitrates). L'addition de ces sels réduit la durée de l'opération, de même que la présence de petites quantités de cuivre exerce aussi une action favorable. La

(1) Les phosphates primaires ferreux, ceux du zinc ainsi que de manganèse se dissocient quand ils sont mis en solution dans l'eau, suivant la température et la dilution, en phosphates secondaires et tertiaires et qui, à l'exception du phosphate secondaire de zinc, sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.



L'étude de cette dissociation montre que, pour les concentrations en P_2O_5 généralement adoptées pour la phosphatation avec le monophosphate de zinc, c'est uniquement le phosphate de zinc tertiaire qui se produit comme corps de base tandis que pour les solutions de phosphates de manganèse et de fer, le corps de base est un mélange de phosphates secondaire et tertiaire. D'une façon générale, les solutions diluées contiennent plus de phosphate tertiaire que les solutions concentrées. Par l'analyse du corps de base et de la solution se trouvant en équi-

composition du dépôt est constante. Sa nature est fonction des traitements antérieurs subis par le métal, surtout au point de vue du nettoyage. Ce dernier est essentiel, en effet, et comporte un dégraissage mécanique, un dégraissage à l'alcali, et, s'il est nécessaire, un décapage ou une pulvérisation de sable.

B) Vernissage

On peut soit vernir directement la feuille de tôle, soit vernir les boîtes une fois confectionnées. Nous aurons l'occasion d'étudier plus loin, en détail, les procédés de vernissage, variables du reste, suivant le type de vernis et aussi le type de boîtes employées.

Extérieurement, les boîtes sont protégées de l'oxydation par une légère couche d'Aluminium ou une légère couche de vernis.

En résumé, en 1911, on pouvait réaliser, sur le plan industriel, ce fer verni et fabriquer la *boîte mixte*. Mais il fallait aller plus loin, les quantités d'étain s'amenuisant sans cesse. Elle permettait, toutefois, d'attendre que soit prêt le matériel nécessité par la fabrication des boîtes entièrement en fer verni.

Et en 1912, certaines usines commençaient à fabriquer des *boîtes entièrement en fer noir verni*, en utilisant soit le vernissage direct sur feuilles de tôle, soit le vernissage précédé d'une bondérisation, boîtes vernies dont les types employés sont ceux que nous allons maintenant décrire.

II) LE DOUBLE AGRAFAGE AVEC JOINT DE LATEX LA SOUDURE ELECTRIQUE LA BOITE EMBOUTIE

L'opération généralisée du *sertissage* des fonds et couvercles avait déjà eu pour conséquence, avant la guerre (Cf. Chapitre I) une forte diminution de la soudure qui est, on le sait, à base d'étain et de plomb. Cette soudure n'était plus utilisée que pour la fabrication du corps de la boîte. Mais à l'heure actuelle, par suite de la rarefaction de l'étain, on doit renoncer à son emploi. D'ailleurs, la fabrication du corps de boîte (agrafage et contre-soudage), si facile

libre avec elle, on peut déterminer les constantes de dissociation. Les bains de phosphate de zinc doivent contenir plus d'acide phosphorique libre que les bains de phosphate de manganèse ou de sel ferreux, c'est à dire que le phosphate de zinc tertiaire se sépare pour des valeurs de pH plus basses que pour les phosphates correspondants de manganèse et de fer. Dans les solutions de phosphates de zinc, la formation de la couche est plus rapide que dans les deux autres cas, par suite de concentrations plus élevées en ions H^+ , l'attaque est plus marquée et, en outre, il se produit plus rapidement un excès des produits de solubilité du phosphate de zinc tertiaire (G. ROESNER).

à réaliser lorsque la feuille est en fer-blanc, *n'est plus possible avec une feuille de fer noir* car la soudure ne prend pas régulièrement et n'assure pas une étanchéité parfaite au corps de boîte.

Entre temps, on a essayé, pour diminuer dans une large mesure la consommation d'étain, tout en voulant obtenir un soudage correct du corps de boîte, de n'étamer que les *marges*, c'est-à-dire les endroits de la feuille intéressés par la soudure. On a dû renoncer rapidement à cette solution qui rencontrait des difficultés techniques et nécessitait, en outre, une consommation d'étain non négligeable.

A) Double agrafage avec joint de latex.

Cherchant à se passer de soudure, certaines usines ont alors eu recours à un autre procédé consistant en un *double agrafage* du corps de boîte avec *interposition d'un joint de latex*. Pour accroître la résistance de la partie agrafée, on imprime, près de cette dernière, des rainures.

Ce montage a l'inconvénient de nécessiter une dépense de métal supplémentaire. Il exige, d'autre part, pour assurer à la boîte une étanchéité parfaite vis-à-vis des microbes filtrants, que soient prises certaines précautions ultérieures lors de l'autoclavage. Ce dernier, en effet, à ses différents stades, crée dans la boîte de conserve des variations très sensibles de pression qui mettent à dure épreuve le métal et principalement le point faible de la boîte : son agrafage sans soudure. Par ce dernier, une rentrée d'air, même très légère, suffit pour créer ultérieurement dans la boîte un bombage bactériologique.

Pour cette raison, MACHEBŒUF a émis le vœu devant le Conseil Supérieur d'Hygiène que les « boîtes à corps agrafé non soudé soient toutes refroidies sous pression après stérilisation ». Mais la majorité des Conserveries possèdent-elles de tels autoclaves ? Pour notre part, nous savons que les usines mixtes (légumes - poissons) de la côte Atlantique en sont dépourvues.

Enfin les stocks de latex n'existent plus aujourd'hui. On a substitué à ce latex le caoutchouc synthétique ou d'autres matières plastiques.

B) La soudure électrique.

La deuxième solution au problème du remplacement de la soudure d'étain est la *soudure électrique* par molette ; on soude par points successifs, c'est-à-dire qu'on produit de petits cercles se recouvrant en partie, dont il faut régler le diamètre et l'écartement pour obtenir un recouvrement continu suffisant à procurer l'étanchéité. La fabrication en série a conduit à deux systèmes principaux de soudure :

— Le premier est un système tournant sur lequel sont entraînées les électrodes. L'ensemble doit s'arrêter deux fois par tour pour l'amenage et l'éjection du corps de boîte, ce qui produit des effets d'inertie considérables et abaisse, par suite, le rendement.

— Le second comporte un dispositif en ligne droite qui permet un mouvement continu d'amenage des corps de boîte et qui augmente de cent pour cent la cadence obtenue avec le premier dispositif. On peut ainsi arriver à souder électriquement 120 boîtes à la minute. Le passage du courant se fait entre deux molettes identiques et de grand diamètre serrant entr'elles les deux bords rabattus de la tôle. Ces bords, soudés entr'eux, sont plaqués sur le corps de la boîte : on évite ainsi toute arête coupante à l'intérieur de la boîte, ce qui facilitera le vernissage ultérieur.

Dans la confection d'une boîte, les différentes manipulations successives sont solidaires les une des autres et l'emploi de la soudure électrique conduit le fabricant à adopter, pour le vernissage ultérieur, l'une ou l'autre des techniques ci-dessous indiquées. Elles comportent l'une et l'autre deux vernissages, l'un avant, l'autre après fabrication de la boîte ou tous les deux après fabrication.

1°/ On vernit d'abord la tôle noire (la couche de vernis comporte des réserves, c'est-à-dire des bandes non recouvertes aux emplacements de la soudure). La soudure faite, l'emplacement de celle-ci est alors rechapé ; la boîte est confectionnée et reçoit un vernissage intérieur complet au pistolet. Elle est ensuite acheminée vers l'étuve pour la cuisson des vernis.

2°/ On part de la tôle noire, on confectionne la boîte qui est ensuite vernissée par arrosage ou immersion. Après passage au four, un second vernissage est effectué.

En résumé, dans les usines où toutes les phases de la confection sont automatiques, la fabrication en série des boîtes se fera suivant le cycle :

Le rectangle de tôle noire destiné à devenir le corps de boîte est roulé, puis soudé électriquement après meulage énergique des surfaces en contact. Une autre machine découpera fond et couvercle, en y imprimant un léger embouti pour les raidir. Le fond est serti au corps et la boîte est entraînée au moyen d'une chaîne à travers un long tunnel, où elle est dégraissée, bondérisée, rincée, séchée et recouverte de deux couches de vernis cuit. Le tout peut se faire à la cadence d'une boîte-seconde.

C) La boîte emboutie.

Enfin, pour en finir avec cette cascade de pénuries de matières premières, disons que la tôle elle-même manque plus ou moins aujourd'hui. Or, le sertissage des fonds et couvercles exige davan-

tage de hauteur de corps de boîte — pour un même format de boîtes — que l'emboutissage suivi du sertissage du couvercle.

C'est pourquoi on trouve actuellement, sur le marché, *les boîtes embouties en fer noir verni*, avec couvercle serti, qui ont en plus l'avantage de ne pas exiger de soudure. Les « boîtes à décollage », par économie de soudure, sont aussi remplacées par ces boîtes embouties. Mais, ici également, une restriction s'impose : le fer ne peut être embouti que sur une assez faible profondeur, limitant ainsi la hauteur du corps de la boîte. Il est possible actuellement, de fabriquer par emboutissage les boîtes de thon de formats 1/2 (hauteur 62 mm) et inférieurs et les boîtes de sardines de formats 1/1 (30 mm) et inférieurs.

En résumé, la boîte emboutie en fer noir verni est, par suite du manque de fer blanc et de soudure, la boîte qui doit convenir actuellement pour la conserve de poisson.

LES MÉTAUX DE REMPLACEMENT

A) Aluminium

Même avant guerre, certains pays comme la Norvège, fabriquaient des boîtes de conserves en Aluminium. En 1935, dans ce pays, on avait fabriqué 12 millions de ces boîtes. Pour cet usage, ce métal doit être très pur (99,5 à 99,9 %).

Il ne semble pas qu'en France on ait l'engouement des Norvégiens pour la boîte de conserve en Aluminium qui, pourtant, présente quelques grandes qualités :

a) il est léger. Cette qualité constitue un sérieux avantage, en particulier pour le transport et l'entreposage.

b) il n'a pas de goût et est inoffensif pour l'organisme. C'est même un constituant naturel de nos aliments, parmi lesquels il faut citer surtout le thé, les radis, l'oseille, les fraises, les pommes de terre, le café, les salsifis. On a prétendu qu'il favorisait les cas de cancer, mais le fait n'a jamais été réellement prouvé.

c) il ne rouille pas et donne des sels blancs, très peu visibles dans la boîte de conserve.

d) il résiste bien aux composés sulfurés, ce qui présente un avantage vis-à-vis des conserves de crustacés et de viande.

e) enfin et surtout il est très ductile et la fabrication de boîtes embouties, à froid et sur une grande profondeur, est facilement réalisable.

Mais ce métal présente aussi des inconvénients :

a) C'est essentiellement un métal mou, moins résistant que le fer-blanc. Les feuilles d'aluminium destinées à la confection de boîtes de conserves doivent avoir une épaisseur double de celles de fer-blanc (50 à 60 centièmes de mm contre 25 à 33 centièmes de mm). Ces boîtes d'aluminium présentent le grave inconvénient de se déformer dans les autoclaves ordinaires qui doivent être remplacés par des autoclaves permettant le refroidissement sous pression.

b) Il n'existe pas de soudure pratique de l'aluminium.

c) La tenue de ce métal vis à vis de nombreux produits alimentaires de conserves est loin d'être bonne. Pour ces produits — acides en général — il est nécessaire de recourir à une oxydation électrolytique de la surface de l'aluminium (éloxydation) en vue de provoquer la formation d'une pellicule protectrice. Dans plusieurs cas (tomates, épinards) il est en outre nécessaire de munir l'aluminium oxydé d'une deuxième pellicule protectrice de vernis.

d) Enfin, bien qu'il soit — comme l'indique Legendre — un métal français par excellence, son prix reste assez élevé.

Il a, toutefois, supplanté le fer-blanc dans la conserve de lait, pour lequel le fer, catalyseur d'oxydation des acides gras (rancissement), est à proscrire. D'ailleurs, fer et étain ont une influence sur la stabilité de l'acide l'ascorbique (vitamine C) du lait, alors que l'aluminium est sans action.

B) Argent

Aux Etats-Unis, par suite de la pénurie d'étain, le Ministère de la Guerre a interdit l'emploi de fer-blanc pour les boîtes de conserves. On substituerait, paraît-il, l'argent à l'étain, l'argent se recommandant par sa conductibilité thermique et électrique, sa malléabilité, sa résistance aux agents chimiques.

C) Acier inoxydable

C'est évidemment le métal idéal. Des essais ont été tentés, en Norvège, avec des aciers au Nickel-chrome du type suivant :

C	: 0,55 à 0,60 %
Mn	: 0,20 à 0,40 %
Si	: 0,20 à 0,40 %
Ni	: 32 à 35 %
Cr	: 2 à 3 %

Il semble superflu de souligner, ici, les difficultés, voire l'impossibilité où se trouverait notre pays d'utiliser, pour la confection d'emballages métalliques, hermétiques et stérilisés, l'Argent ou

l'Acier inoxydable. Il faut laisser le soin de fabrication aux pays dont le sous-sol permet une extraction importante de ces métaux. Nous sommes d'ailleurs assez sceptique sur les résultats à obtenir par la substitution de l'argent à l'étain et nous pouvons affirmer, d'ores et déjà, que l'argent provoquerait des phénomènes de sulfuration intenses (formation d'un dépôt de sulfure d'argent noir) avec les denrées alimentaires dégageant des composés sulfurés volatils (1). Quant à l'aluminium, en France, où ses usages domestiques ne se comptent plus, il paraît surtout avoir remplacé le fer-blanc dans les récipients non stérilisés, conjointement avec le carton, pour l'emballage de produits divers : farines, etc....

(1) Par contre, l'Argent peut très bien remplacer l'étain dans la composition de la soudure normale étain-plomb.

CHAPITRE III

LES VERNIS POUR BOITES DE CONSERVES ALIMENTAIRES LA CORROSION DES BOITES VERNIES

Ce que l'on trouve, en effet, sur le marché français depuis 1911, ce sont (à part un petit nombre de boîtes de fer-blanc mises de côté, au début de la guerre, par les utilisateurs et encore employées aujourd'hui pour certaines denrées acides), les boîtes *mixtes* (fer-blanc fer noir verni) et les boîtes *entièrement en fer noir verni*, parmi lesquelles figurent les boîtes embouties pour conserves de sardines, de thons, de pâtés.

Le présent chapitre est précisément consacré à l'exposé des résultats de notre étude personnelle sur ces boîtes nouvelles.

Après avoir passé en revue les matières premières actuellement mises à la disposition de l'Industrie pour la fabrication de vernis susceptibles d'être employés comme revêtement interne des boîtes de conserves en fer noir, nous décrirons d'abord les *essais physiques et mécaniques* auxquels doivent répondre ces vernis et qui nous permettront déjà de faire un choix parmi les vernis proposés ; nous relaterons, ensuite, *leur comportement vis-à-vis de divers produits alimentaires de la conserve et notamment de la conserve de poisson*.

L'ensemble de ces résultats nous permettra :

1° de définir la corrosion des boîtes vernies par les produits alimentaires agressifs

2° de fixer, dans ses grandes lignes, la conduite à tenir dans *la fabrication et l'utilisation des boîtes vernies* et, par suite, d'arriver au but de ce travail que nous nous sommes proposé et qui fera l'objet du quatrième chapitre : *comparer, entr'elles, boîte en fer-blanc et boîte en fer noir verni*.

I) RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Déjà avant cette guerre, on employait (cf. Chapitre I) des vernis pour protéger, dans des cas bien définis, le fer-blanc lui-même. Ils appartenaient à la catégorie des « vernis gras » renfermant, à côté des résines naturelles (copals) et des siccatifs, une forte proportion d'huiles siccatives (huile de bois de chine, huile de lin ou leur mélange en proportions variables).

Il était donc tout naturel de songer à « accrocher » ces vernis sur le fer noir, en bénéficiant de l'expérience déjà acquise pour le fer-blanc. Mais, par suite d'un manque total de résines naturelles, par suite aussi de l'existence en quantité limitée d'huile de lin et surtout d'huile de bois, la composition de ces vernis s'est bien modifiée.

Est-il besoin de rappeler, en effet, que l'huile de bois n'est extraite que de certaines Euphorbiacées de Chine, du Japon et d'Amérique du Sud, que l'huile de lin est surtout d'origine étrangère (Bombay, La Plata) et que les résines naturelles — la colophane exceptée — sont toutes exotiques : copals d'Afrique (notamment du Congo, de l'Angola et de Madagascar), gomme Kauri, Dammar ?

La colophane modifiée, ses esters résiniques et surtout les résines synthétiques comptent parmi les matières premières pour vernis actuels. Un petit nombre de ces résines sont familières des chimistes depuis la première guerre mondiale, la majorité d'entr'elles sont plus récentes et leurs usages, un peu avant et surtout pendant cette guerre-ci, n'ont fait que croître constamment.

Leur nature chimique permet d'expliquer certaines qualités, et notamment la souplesse des films de vernis, à la préparation desquels elles servent de base.

A) Classification et nature chimique

1°/ *Résines dites de « polymérisation ».*

Elles appartiennent au groupe des « *Etheroïdes* » : un grand nombre de molécules de bases identiques (isopolymérisation) ou différentes (copolymérisation) se soudent entr'elles, généralement par ouverture d'une *double liaison éthylénique* préexistant dans ces molécules.

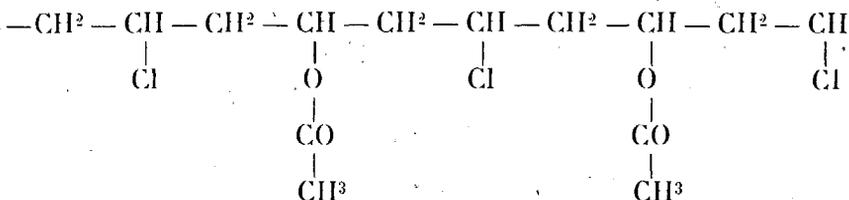
La polymérisation s'effectue :

- soit spontanément à la température ordinaire
- soit sous l'influence d'agents accélérateurs physiques tels que la température et la pression
- soit sous l'influence des catalyseurs.

Les atomes constitutifs des macromolécules sont disposés suivant une certaine direction. Ils forment de longues chaînes *linéaires*. On peut donc prévoir que les films obtenus à partir de ces résines seront souples mais aussi, peu résistants.

Citons, appartenant à ce groupe les deux grandes classes des *Polyvinyliques* et des *Polyacryliques*.

a) *Résines vinyliques*. — Elles dérivent du groupement éthylénique le plus simple, le *vinyle* $\text{CH}_2 = \text{CH} -$. Celles qui peuvent être utilisées pour la préparation des vernis sont obtenues par polymérisation de l'acétate de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ou mieux par copolymérisation de ce corps et du chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$. Leurs formules développées peuvent être schématisées comme suit :



b) *Résines acryliques et méthacryliques*. — Elle s'obtiennent par polymérisation d'esters de l'acide acrylique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ ou de l'acide méthacrylique (ou méthacrylique) $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ et leurs formules développés sont analogues



à celles des résines vinyliques.

2° *Résines dites de « condensation »*. — Dans celles-ci, au contraire, les atomes sont en général orientés suivant deux directions en formant des molécules enchevêtrées figurant un *réseau*. Les films obtenus sont plus résistants mais moins souples que les premiers.

Elles proviennent de l'action, soit de molécules semblables réagissant l'une sur l'autre par leur fonction libre, soit de molécules différentes réagissant par leurs fonctions propres, la formation de la résine étant toujours accompagnée de l'élimination d'un autre corps tel que l'eau.

On sait qu'on les obtient :

a) Par la condensation de certaines aldéhydes sur différents corps (phénol, urée, etc...). Nous ne retiendrons que celles obtenues par condensations du formol et du phénol (résines formophénoliques) et du formol et de l'urée (résines urée-formol).

α) *Résines formophénoliques*. — Dans ce très important groupe nous intéressent les résines obtenues par condensation *alcaline* du phénol et du formol (à l'exclusion des résines type Novolaque,

préparées par condensation acide, et présentant d'ailleurs un développement en chaîne linéaire).

2) *Résines urée-formol.* —

b) Par la condensation des poly-alcools sur les acides polybasiques. Nous ne retiendrons que les *résines glycérophthaliques*, obtenues par condensation de la glycérine avec l'anhydride phtalique.

B) Leur utilisation dans la fabrication des vernis

Les vernis sont, on le sait, des solutions de matières (résines) et de substances auxiliaires éventuelles dans un solvant ou un mélange de solvants. Nombreuse et variée est la gamme que l'on peut préparer en utilisant telle ou telle matière première dans tel ou tel solvant.

Comme *solvants*, citons les solvants benzéniques, l'alcool benzylique, les solvants hydrogénés (cyclohexanol, tétraline, décaline, etc...), les solvants chlorés (monochlorobenzènes, orthodichlorobenzène, diphénylhexachlore).

Comme *plastifiants*, citons les phosphates (tricrésylphosphate, triphénylphosphate) et les phtalates (phtalates de méthyle, éthyle, butyle, amyle, etc...).

L'utilisation des résines synthétiques que nous avons nommées (auxquelles on peut adjoindre la colophane et ses esters) permet de les ranger en 3 classes :

1° *Résines servant à la fabrication des vernis gras*

a) *Résines formophénoliques modifiées.* — Les condensats de phénol et de formol, obtenus en milieu acide, sont insolubles dans les huiles siccatives et les solvants usuels des vernis. Toutefois, leur combinaison avec la colophane permet cette solubilisation. On obtient ainsi des résines formophénoliques acides (acide abiétoformophénolique). Cet acide doit être, autant que possible, neutralisé par des polyalcools (glycérine). On est ainsi conduit à des résines du type Albertol.

b) *Résines formophénoliques 100 % solubles.* — Elles marquent un progrès sur les précédentes. Elles sont, en effet, directement solubles dans les huiles sans condensation préalable avec la colophane. Les phénols employés sont des phénols substitués en para par des groupements alkyles ou aryles (butylphénol, amylphénol, paraphénylphénols) ou même des xylénols. Ces résines ralentissent la vitesse de séchage des huiles, aussi l'huile de lin seule — sans huile de bois de chine — convient-elle peu à l'obtention de bons vernis.

2° Résines utilisées comme substituts des vernis gras

a) *Résines glycérophthaliques.* — La combinaison glycérine-anhydride phthalique fournit, elle aussi, des corps qui sont insolubles dans les huiles. Mais la fixation simultanée (sur les groupements oxhydriles de la glycérine) de l'anhydride phthalique et des acides gras issus des huiles (ou un mélange d'acides gras et d'acides résiniques) conduit à la formation de résines directement solubles.

b) *Résines formophénoliques plastifiées.* — La solubilisation directe dans les solvants de résines formophénoliques a pu, à son tour, être réalisée par la combinaison préalable de ces résines avec des acides gras.

3° Résines entrant dans la préparation de vernis à l'alcool (ou autres solvants)

Ces résines — vinyliques, acryliques, urée-formol — ne sont pas en général — dans le cas présent — employées seules, mais combinées — pour en modifier les qualités — aux résines formophénoliques ou glycérophthaliques.

II) QUALITÉS ET ESSAIS DES VERNIS VERNISSAGE DES BOITES

Les vernis pour boîtes de conserves doivent posséder un ensemble de qualités, que nous avons réparties en 4 groupes :

A) Qualités d'ordres physique et mécanique

- a) Souplesse ;
- b) Adhérence à la tôle ;
- c) Dureté.

B) Qualité d'ordre physico-chimique

Imperméabilité.

C) Qualités d'ordre chimique

- a) Résistance aux substances corrosives ;
- b) Absence de goût (communiqué aux produits conservés) ;
- c) Absence de toxicité.

D) Qualités recherchées dans la fabrication des boîtes

- a) Volatilité suffisante ;
- b) Viscosité appropriée.

Les qualités des groupes C et D seront examinées plus loin.

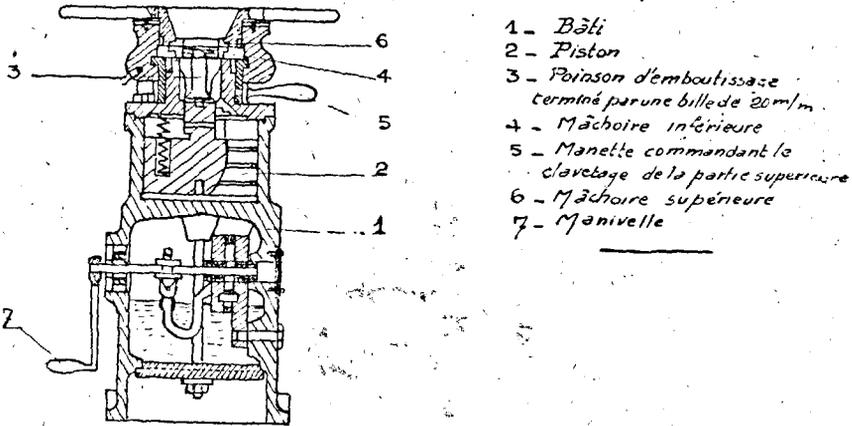
En ce qui concerne les groupes A et B, une certaine harmonie doit exister entre ces quatre qualités. Le film doit posséder une dureté suffisante, tout en gardant une certaine souplesse, nécessaire lors des opérations d'estampage des fonds et couvercles et du sertissage ultérieur. Il doit être aussi peu perméable que possible puisqu'il recouvre la tôle, éminemment oxydable. Enfin il doit adhérer fortement au subjectile.

Aucune des méthodes de mesure de ces diverses propriétés n'est actuellement normalisée. Elles gardent, d'ailleurs, un certain caractère empirique

1° — Essais avant autoclavage

a) *Essai à la Machine Guillery.*

L'appréciation de la souplesse constitue une donnée intéressante. Le vernis doit présenter une souplesse suffisante pour que la tôle puisse subir l'opération du sertissage qui mettra en place le couvercle sans que le vernis se fissure. Cette qualité sera encore plus recherchée si fond et couvercle sont découpés à même la tôle vernie et estampés concentriquement en gradins. Enfin elle sera extrêmement importante pour la fabrication des boîtes embouties en pleine feuille vernie. Il faudra, dans ce cas, un vernis d'une grande souplesse en raison des allongements et des contractions imposés, notamment, au niveau des quatre coins où a lieu le véritable travail d'emboutissage.



— Fig. 18 — Machine Guillery —

Cette qualité peut être appréciée par les mêmes machines qui ont permis d'étudier l'emboutissage du fer-blanc: la machine Erichsen

ou la machine Guillery. C'est cette dernière que nous avons utilisée, basée sur le même principe que la machine Erichsen : une bille d'acier (de 20 mm. de diamètre) est enfoncée par pression dans un échantillon de tôle vernie. La pression est assurée, ici, par une pompe à huile (Fig. 18). On note la flèche pour laquelle la ou les premières fissures commencent à apparaître (la flèche indiquée, en millimètres, le renflement obtenu) ou, inversement, on amène la flèche à des graduations déterminées auxquelles on examine l'état des plaques vernies.

Préparation des échantillons. Les essais ont été réalisés avec des plaques de tôle carrée, de 6 centimètres de côté et de 50/100 de millimètre environ d'épaisseur. La tôle a été choisie suffisamment souple pour supporter un emboutissage supérieur à ceux des vernis essayés. Les plaques ont été vernies au trempé et passées au four à des températures déterminées. Afin de pouvoir faire utilement des comparaisons, la surcharge des plaques par unité de surface a été réalisée de façon à avoir sensiblement des épaisseurs de films voisines.

Les tableaux ci-dessous donnent, parmi les résultats obtenus, ceux qui illustrent le mieux les influences respectives sur le degré d'emboutissage des films

α) Influence des proportions d'huile et de résine

	PROPORTIONS	FLÈCHES AUXQUELLES APPARAISSENT LES PREMIÈRES FISSURES
Vernis gras à base de résine formophénolique modifiée	1,3 résine 2,3 huile de lin	5 mm 2 (moyenne)
	2,3 résine 1,3 huile de lin	5 mm 6 (moyenne)

β) Influence des temps et températures de cuisson.

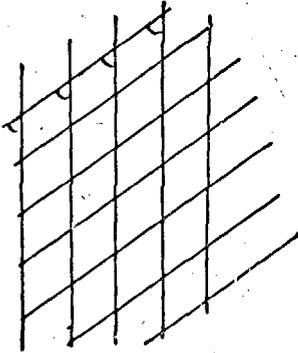
	CUISSON DU FILM	FLÈCHES AUXQUELLES APPARAISSENT LES PREMIÈRES FISSURES
Vernis gras à base de résine formophénolique 100 % soluble	10 minutes à 200°	6 mm 9 (moyenne)
	18 minutes à 200°	4 mm 6 (moyenne)
Phénonplaste sans huile	5 minutes à 250°	6 mm. (moyenne)
	10 minutes à 250°	4 mm. 2 (moyenne)

λ) Influence de la nature chimique de la résine

NATURE CHIMIQUE DE LA RÉSINE	FLÈCHES D'EMBOUITISSAGE A		
	4 mm	6 mm	7 mm 5
Glycérophtalique (30' à 150°).....	film intact	film intact	film intact
Bakélites plastifiées (20' à 108°)....	—	—	fissures appa- rentes à la loupe
Phénoplastes sans huile (10' à 250°)	—	fissur. nettes	fissur. nettes
Vinylque + formophénolique	—	film intact	film intact
(25' à 150°).....	—	fissures appa- rentes à la loupe.	fissur. nettes
Formophénolique 100 % soluble (20' à 180°).....	—		

- α de la proportion des constituants
- β) de la conduite de la cuisson du film
- γ) de la nature chimique des vernis utilisés

b) Adhérence. —



— Fig. 19 —

L'appréciation de cette qualité est assez empirique. Nous avons employé la méthode du quadrillage qui consiste à tracer deux séries de traits parallèles à l'aide d'un couteau à lames fines et à voir si, aux angles formés, le film a tendance à se détacher de son support (fig. 19). La preuve d'une excellente adhérence est donnée par le film qui résiste à des tracés d'angles de plus en plus aigus.

Nous pouvons résumer nos observations en disant que l'adhérence dépend, avant tout, de l'état du subjectile et de l'homogénéité de la couche de vernis. La tôle phosphatée donne d'excellents résultats, mais nous avons pu apprécier aussi de très bonnes adhérences de vernis sur des subjectiles bien décapés et dégraissés.

Elle est fonction, aussi, dans une certaine mesure, de la nature chimique du film. Les films à résines thermo-plastiques (vinylques) ont une très bonne adhérence. Celle des résines thermodurcissables dépend de la conduite de la cuisson. L'accrochage se fait bien à température élevée jusqu'au moment où le film devient très cassant.

c) *Dureté* —

Appréciée à l'aide du scléromètre à rayure, cette propriété est fonction du degré de cuisson de la couche de vernis sur son support et, ici encore, les films que l'on peut porter à haute température, possèdent alors une très grande dureté ; cette qualité reste généralement incompatible avec la souplesse.

2°) Examens après autoclavage

Analogues à celles utilisées pour l'étude des fers-blancs, des méthodes chimiques (formation de ferricyanure ferreux, précipitation de cuivre (1) nous permettent de déceler les solutions de continuité et, de façon générale, la porosité, à l'origine des films sur leurs supports ; il en est de même des méthodes électrométriques dont le principe réside dans l'emploi d'un courant d'électrolyse pour déceler la pénétration de l'eau à travers la pellicule de protection.

Pour intéressantes qu'elles soient, ces méthodes ne peuvent nous faire préjuger du comportement ultérieur des films destinés à subir l'action de liquides portés à température élevée (100° et plus). Nous les avons complétées par l'examen des films *après autoclavage* (état du film et son adhérence au support).

A cet effet, des plaquettes, identiques à celles déjà utilisées, ont été introduites dans une solution de PH5 (contenant, par litre, 3 g. 55 d'acide acétique et 11 g. 60 d'acétate de soude), portées à l'autoclave (1 heure à 110°) et maintenues dans leur bain pendant 2 mois à l'étuve à 37°.

Nous avons résumé, ci-dessous, pour quelques types de vernis essayés, les résultats de ces examens :

a/ films « *formophénoliques modifiés* » — Cuisson : 30' à 150°

On constate, assez souvent, un léger ramollissement du film qui présente, çà et là, quelques taches claires. A ces endroits, l'adhérence du film est assez faible et ce dernier peut s'enlever au simple grattage à l'ongle.

b/ films « *vinylque + formophénolique* » — Cuisson : 25' à 150°.

La pellicule est apparemment intacte, mais l'adhérence est assez faible.

(1) Ce procédé, très employé, consiste à dégraisser d'abord la tôle vernie par ébullition aqueuse puis à la tremper pendant un temps très court (une minute et demie) dans une solution chlorhydrique de sulfate de cuivre ($\text{SO}_4 \text{Cu}$ 20 g., HCl 10 g., eau 70 g.). Il se forme très rapidement à l'endroit des pores, un dépôt de cuivre.

c) films « phénoplastes sans huile ».

a) Cuisson : 5' à 250°. Bonne adhérence du film sur lequel apparaissent quelques taches.

b) Cuisson 10' à 250°. La pellicule est intacte. L'adhérence est très bonne.

d) films glycérophthaliques. Cuisson : 30' à 150°.

On constate, en général, un ramollissement du film, dont l'adhérence est faible, le vernis s'enlevant facilement au simple grattage à l'ongle.

e) films « formophénoliques 100 % solubles ».

a) Cuisson 10' à 180° — Assez nombreuses taches ponctiformes. Le film résiste bien au grattage à l'ongle.

b) Cuisson 20' à 180° — Quelques rares taches ponctiformes. Bonne adhérence du film.

3°) Discussion

A) Il est assez difficile, au vu de ces résultats, de sélectionner d'emblée telle classe de vernis plutôt que telle autre, en vue des essais véritablement pratiques (tenue des boîtes vernies aux denrées alimentaires) car trop de facteurs entrent en jeu :

a) Pour une même classe de vernis, les propriétés mécaniques des films (notamment la souplesse) et leur plus ou moins grande résistance à l'autoclavage (ramollissement, perméabilité) sont fonction des teneurs respectives de résine et d'huile (ou de plastifiant).

b) Pour un vernis de composition déterminée, les propriétés mécaniques du film et son comportement dépendent de la température et de la durée de cuisson de ce film.

c) Les techniques de fabrication des boîtes (type embouti ou non, procédés de vernissage) font varier l'importance respective des qualités mécaniques des films, dont le choix peut se trouver, ainsi, modifié.

B) Mais nous pouvons tout de même constater déjà :

a) la bonne imperméabilité, dans l'ensemble, des protections à base de résines formophénoliques,

b) la grande souplesse des films vinyliques.

c) la perméabilité assez marquée des films glycérophthaliques, due à la présence du noyau « glyptal ».

d) l'heureuse influence de la cuisson sur la dureté et l'imperméabilité des résines thermodurcissables (résines formophénoliques) et l'intérêt qu'il y a à pousser la cuisson du film, sans toutefois dépasser

ser la limite de souplesse exigée, cette dernière diminuant, en effet, à mesure que la température s'élève. Les meilleurs résultats paraissent être obtenus par une très brève cuisson à très haute température (250° et plus), qui accélère les phénomènes de polymérisation et de polycondensation (précédés dans le cas des films gras de processus d'oxydation) et provoque la réticulation du film. Cette réticulation augmente l'imperméabilité et la dureté du film, en un mot sa résistance aux agents chimiques, tout en entravant, éventuellement, l'évaporation lente des plastifiants peu volatils des couches profondes, faisant ainsi conserver au film une certaine souplesse.

MODES DE VERNISSAGE

A) Boîtes mixtes :

Fonds et couvercle sont découpés dans la tôle qui, préalablement, aura été vernie à plat, après dégraissage et décapage.

B) Boîtes entièrement vernies

Deux modes de vernissage peuvent être utilisés :

1°) Le premier consiste à vernir directement la tôle (vernissage à plat). Le vernis est étendu au moyen de rouleaux sur des feuilles de tôle plane, qui sont ensuite passées à l'étuve. Les boîtes sont alors confectionnées. Les déformations et les chocs subis par le film dans les diverses phases de fabrication des boîtes obligent à recouvrir les boîtes d'une deuxième couche de vernis. Celle-ci est appliquée par *arrosage*, par *pulvérisation* ou par *trempage* et les boîtes sont passées à l'étuve jusqu'à cuisson du vernis.

En ce qui concerne les boîtes embouties — et lorsqu'on ne veut y appliquer qu'une seule couche — certaines usines pratiquent la cuisson du film en deux temps. Le vernis, appliqué sur la feuille de tôle, est très légèrement cuit afin de lui conserver sa souplesse. Les boîtes sont alors embouties en pleine feuille vernie et passées ensuite à l'étuve pour achever la cuisson du film.

Ce premier mode de vernissage est surtout employé dans les usines qui fabriquent elles-mêmes leur acier, qu'elles vernissent aussitôt. L'avantage qu'elles y trouvent est de pouvoir garder un certain temps leurs tôles, sans crainte d'oxydation.

2°) Le deuxième consiste à vernir les boîtes une fois confectionnées. Deux couches, en général, sont appliquées, par les mêmes procédés que plus haut : arrosage, pulvérisation, trempage. Les boîtes doivent être préalablement bien dégraissées et décapées. C'est dans ce cas que le procédé par bondérisation peut être appliqué.

Tous ces procédés sont hérissés de difficultés techniques. Si le vernissage à plat permet une cadence de fabrication très rapide, il n'en est pas toujours de même des procédés par arrosage, pulvérisation ou trempage : le décapage des boîtes finies, leur égouttage sont des opérations délicates.

Ajoutons que les fabricants de boîtes doivent choisir des vernis de viscosité appropriée au mode d'application et de volatilité suffisante afin que le séchage soit assez rapide pour ne pas créer un encombrement des locaux.

Ils devront, enfin, procéder au contrôle de l'épaisseur de la couche de vernis, à la détermination de la teneur en constituants volatils de leurs vernis et aussi à l'essai de goût.

a) *Contrôle de l'épaisseur de la couche de vernis.*

On utilise un appareil à aiguille micrométrique, monté dans un circuit électrique. On fait pénétrer l'aiguille à travers le film, en tournant la vis micrométrique et le circuit est fermé lorsque le métal est atteint.

b) *Détermination de la teneur en constituants volatils.*

On place quelques grammes de vernis dans une fiole munie d'un court pinceau et on pèse le tout ; on applique ensuite, à l'aide du pinceau, un peu de vernis sur une mince tôle tarée de 4 cm x 12 cm. ; on referme vite la fiole et on la pèse à nouveau pour déterminer la quantité de vernis enlevée (0 g. 10 à 0 g. 50). On sèche la tôle dans une étuve à 100° — 110° C jusqu'à poids constant et on calcule le poids des substances non volatiles du vernis. On en déduit, par suite, la teneur de ce dernier en constituants volatils.

c) *Essai de goût*

Une certaine surface de fer verni est mise à bouillir pendant un temps déterminé (une demi-heure) dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. Dans un deuxième récipient, on fait bouillir, simultanément, une même surface de métal nu pendant le même temps. Après refroidissement et avoir ramené au même volume, on goûte les solutions.

III) TENUE DES BOITES VERNIES AUX PRODUITS ALIMENTAIRES

Les résultats des essais précédents nous ont orienté surtout vers les résines formophénoliques dont l'imperméabilité, après autoclavage, s'est montrée satisfaisante.

Quant aux produits alimentaires, nous nous sommes adressé aux différentes préparations normalement utilisées dans la Conserve de poisson, ou, du moins, utilisées pendant cette guerre. Elles ont

l'avantage de présenter une gamme variée de produits plus ou moins agressifs et, par suite, de fournir des tests importants de résistance à la corrosion des vernis, mieux que toute autre conserve, celle de fruits exceptée. Cette dernière, d'ailleurs, par suite du manque de fruits pendant cette guerre, n'a pu être étudiée.

Toutes les conserves alimentaires (à quelques rares exceptions près, comme la conserve de crustacés) ont un pH inférieur à 7 et l'étude du comportement des boîtes vernies aux différents produits alimentaires se résume, principalement, à une étude de résistance des vernis — aux pressions et températures de l'autoclave — en présence des différents jus acides.

Il importe, au départ, de se mettre dans les *conditions exactes de fabrication*, c'est-à-dire d'étudier, dans le temps, la tenue des boîtes hermétiques et stérilisées, après les avoir remplies de tous leurs ingrédients, car le pH final ne dépend pas seulement de l'acidité des différents jus (solutions vinaigrées, extraits de tomate) mais encore des produits *solides* (les poissons, notamment contiennent des bases organiques tamponnées, qui modifient le pH initial de la conserve). C'est ce pH final que nous avons noté dans tous les cas.

Deux méthodes ont été employées :

- a) le vieillissement artificiel
- b) le vieillissement naturel

La première consiste à placer les boîtes dans une étuve à 37° (ou à 55°) pendant un temps donné (3 mois, 6 mois, etc...) et à suivre, pendant ces laps de temps, la tenue de la boîte. On admet généralement que 3 mois d'étuve à 37° correspond à un an de séjour à la température ambiante.

La deuxième consiste à laisser les boîtes pendant 6 mois, un an, deux ans etc... à la température ambiante et à en faire des examens à ces divers âges.

Ces deux méthodes conduisent à des résultats analogues, la première ayant simplement l'avantage d'abréger la durée des essais.

Nature des vernis employés.

Nous nous sommes adressé à 3 types de vernis :

1° Vernis gras (à l'huile de lin et résine formophénolique modifiée par la colophane, type albertol) que nous appellerons *verniss A*. Application d'une seule couche de vernis. Cuisson du film 25' à 150°.

2° Vernis gras (aux huiles siccatives et résine formophénolique 100% soluble) que nous appellerons *verniss B*. Application de deux couches. Cuisson du film 20' à 180°.

3°) Vernis aux bakélites plastifiées (type phénoplaste sans huile), que nous appellerons *vernis C*. Application de deux couches. Cuisson du film : 10' à 250°.

Nature des boîtes.

Les boîtes utilisées sont des boîtes mixtes et des boîtes entièrement vernies. Les premières sont toutes du type « sertie sertie », les secondes du type embouti.

Les supports du vernis A et du vernis B sont constitués par du fer noir non bondérisé. Celui du vernis C est soit du fer noir bondérisé soit du fer noir non bondérisé.

Mesure du pH.

La méthode de mesure est celle de Michaëlis (méthode colorimétrique utilisant les indicateurs monochromes de la série du nitrophénol).

Types de préparations de conserves emboîtées.

Ils sont les suivants :

a) A l'huile d'arachide (H)

b) « Au naturel » — saumure à 3% (N)

c) Aux mélanges huile-tomate : soit le mélange 1/3 huile 2/3 tomate (H T 1/3) soit le mélange 1/10 huile 9/10 tomate (H T 1/10).

d) A la marinade acide solutions à 10% (M 10%) et à 25% (M 25%) de vinaigre à 8°.

Préchauffage des boîtes.

Avant sertissage et stérilisation, toutes les boîtes ont été préchauffées 8 minutes à 80°.

A) Essais

1°/ *Vernis A.*

a) Boîtes 1,6 thon, mixtes (corps fer-blanc, fonds vernis).

Remplissage : *thon à l'huile*

Stérilisation : 30 minutes à 115°

Vieillessement naturel

Nombre de boîtes : 20

b) Boîtes 1,6 thon, mixtes (corps fer-blanc, fonds vernis).

Remplissage : *thon au naturel*

Stérilisation : 40 minutes à 115°

Vieillessement naturel

Nombre de boîtes : 20

c) Boîtes 1,6 thon, mixtes (corps fer-blanc, fonds vernis).

Remplissage : *thon à l'huile 1/3, tomate 2/3*

Vieillissement naturel

Nombre de boîtes : 20

Stérilisation : 30 minutes à 115°

2°/ Vernis B

a) Boîtes 1/8 sardines, entièrement vernies

Remplissage : *sardines au naturel*

Stérilisation : 25 minutes à 112°

Vieillissement naturel

Nombre de boîtes : 30

b) Boîtes 1/8 sardines, entièrement vernies

Remplissage : *sardines à l'huile 1/3 tomate 2/3*

Stérilisation : 25 minutes à 112°

Vieillissement naturel

Nombre de boîtes : 30

c) Boîtes dont le remplissage est : *sardines à l'huile 1/10*
tomate 9/10

c₁) Boîtes 1/8 sardines, entièrement vernies

Stérilisation : 25 minutes à 112°

Vieillissement naturel

Nombre de boîtes : 30

c₂) Boîtes 1/4 25 mixtes (corps fer-blanc, fonds vernis)

Stérilisation : 30 minutes à 112°

Vieillissement naturel

Nombre de boîtes : 30.

d) Boîtes dont le remplissage est : *sardines à la marinade 10 %* :

d₁) Boîtes 1/8 sardines, entièrement vernies ;

Stérilisation : 20 minutes à 112° ;

Vieillissement naturel ;

Nombre de boîtes : 30.

d₂) Boîtes 1/4 25 mixtes (corps fer-blanc, fonds vernis) ;

Stérilisation : 25 minutes à 112° ;

Vieillissement naturel ;

Nombre de boîtes : 30.

e) Boîtes 1/4 25 entièrement vernies :

Remplissage : *sardines à la marinade 25 %* ;

Stérilisation : 25 minutes à 112° ;

Vieillissement naturel ;

Nombre de boîtes : 30.

3° — Vernis C

a) Boîte 1/2 thon 62 mm. entièrement vernies, fer non bondérisé:

Remplissage : *Miettes de thon à l'huile 1/10, tomate 9/10* ;

Stérilisation : 1 h. 15 à 115° ;

Vieillessement artificiel (étuve à 37°) ;

Nombre de boîtes : 20.

b) Boîtes 1/2 thon entièrement vernies, fer non bondérisé :

Remplissage : *Thon à la marinade 10 %* ;

Stérilisation : 45 minutes à 115° ;

Vieillessement artificiel (étuve à 37°) ;

Nombre de boîtes : 20.

c) Boîtes dont le remplissage est: soit *sardines à la marinade à 25 %*
soit *thon à la marinade à 25 %*.

c₁) Boîtes 1/4 club 30, entièrement vernies, fer bondérisé :

Stérilisation : 25 minutes à 112° ;

Vieillessement artificiel (étuve à 37°) ;

Nombre de boîtes : 25.

c₂) Boîtes 1/2 thon 62 mm., entièrement vernies, fer non bondérisé ;

Stérilisation : 1 h. 15 à 115° ;

Vieillessement artificiel (étuve à 37°) ;

Nombre de boîtes : 25.

B) Résultats des essais

1°) Tenue générale des boîtes vernies aux produits alimentaires

Une première série de résultats est résumée par les tableaux ci-dessous, qui donnent, en fonction du temps et suivant les préparations employées, le nombre de *boîtes normales*, le nombre de *boîtes floches* (1), ainsi que le nombre de *boîtes bombées* (qualité non marchande).

(1) Le flochage est un bombage léger. L'un des fonds ou les deux fonds de la boîte sont complètement ou partiellement convexes, mais une compression à la main s'exerçant simultanément sur les deux fonds fait reprendre aux deux fonds à la fois la forme normale. Celle-ci se maintient lorsque la compression est relâchée.

VERNIS A

NATURE DES PRÉPARATIONS	H	N	HT 1/3	DURÉE DE CONSERVATION A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE (VIEILLISSEMENT NATUREL)
Nombre de boîtes	20	20	20	3 mois 6 mois 9 mois 12 mois 18 mois
	20	20	20	
	20	20	20	
	20	19	19	
	20	19	17	
Boîtes normales	19	17	16	3 mois 6 mois 9 mois 12 mois 18 mois
		1	1	
		1	2	
	1	3	2	
Boîtes floches				3 mois 6 mois 9 mois 12 mois 18 mois
			1	
			2	
Boîtes bombées				3 mois 6 mois 9 mois 12 mois 18 mois
			1	
			2	

VERNIS B

NATURE DES PRÉPARATIONS	N	HT 1/3	HT 1/10	HT. 1/10	M 10 %	M 10 %	M 25 %	DURÉE DE CONSERVATION A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE
Nombre de boîtes.	30	30	30 entière. vernies	30 mixtes	30 entière. vernies	30 mixtes	30	
Boîtes normales	30	30	30	30	30	30	28 (1)	3 mois
	30	30	30	30	30	30	27	6 —
	30	30	30	30	30	30	25	9 —
	30	30	29	29	29	29	23	12 —
	29	29	26	28	27	28	20	18 —
Boîtes floches							1	3 mois
							2	6 —
			1	1			3	9 —
			3	2	3	2	4	12 —
	1	1					5	18 —
Boîtes bombées								3 mois
								6 —
			1				2	9 —
							4	12 —
								18 —

(1) une boîte fuite.

VERNIS C

NATURE DES PRÉPARATIONS	HT 1/10	M 10 %	M 25 %	M 25 %	DURÉE DE CONSERVATION A L'ÉTUVE A 37°
Nombre de boîtes	20	20	25 bondé- risées	25 non bondérisées	
Boîtes normales	19 (1) 19 19 18	19 (1) 19 19 18	25 25 23 19	25 24 22 18	3 4 mois 1 mois 1/2 3 mois 4 mois 1/2
Boîtes floches				1 2 4	3 4 mois 1 mois 1/2 3 mois 4 mois 1/2
Boîtes bombées	1	1		1 2 3	3 4 mois 1 mois 1/2 3 mois 4 mois 1/2
(1) Une boîte fuite.					

a) L'examen de ces tableaux nous montre déjà la supériorité des boîtes recouvertes des films B et C sur celles recouvertes du film A. Celui-ci donne des résultats tout à fait satisfaisants avec les préparations à l'huile, déjà moins bons avec les produits « au naturel », médiocres enfin avec le mélange HT 1/3.

Les boîtes recouvertes des films B ou C se comportent très bien avec les préparations « au naturel » et avec le mélange HT 1/3, moins bien — mais d'une façon très acceptable — avec le mélange HT 1/10 et les marinades à 10 %, beaucoup moins bien avec les marinades à 25 %. Le film C donne, dans l'ensemble, des résultats un peu supérieurs à ceux obtenus avec le film B. Ces deux films n'ont pas été utilisés avec les préparations à l'huile, les résultats obtenus avec des mélanges corrosifs nous permettant — a fortiori — de conclure à leur excellente tenue vis à vis de telles préparations.

Enfin, pour un laps de temps de 12 mois — que l'on peut juger pratiquement suffisant pour les circonstances actuelles — nous pouvons estimer comme très satisfaisants les essais des boîtes vernies (verniss A) pour la conservation des préparations à l'huile et « au naturel » et les essais des boîtes vernies (verniss B et verniss C) pour la conservation des préparations à l'huile, « au naturel », aux mélanges HT 1/3 et HT 1/10, aux marinades à 10 %.

Exprimés, ci-dessous, en pourcentages de boîtes floches et bombées, les résultats sont, en effet, assez significatifs :

VERNIS A

NATURE DES PRÉPARATIONS	H		N		HT 1,3	
	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois
Temps						
Pourcentages de boîtes floches	0	5 %	5 %	15 %	10 %	10 %
Pourcentages de boîtes bombées	0	0	0	0	5 %	10 %

VERNIS B

NATURE DES PRÉPARATIONS	N		HT 1,3		HT 1,10		M 10 %		M 25 %	
	12 mois	18 mois								
Temps										
Pourcentages de boîtes floches	0	3,3 %	0	3,3 %	3,3 %	8,3 %	0	8,3 %	13,3 %	16,6 %
Pourcentages de boîtes bombées	0	0	0	0	0	1,65 %	0	0	6,6 %	13,3 %

VERNIS C

NATURE DES PRÉPARATIONS	HT 1,10		M 10 %		M 25 %	
	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois
Temps équivalent à :						
Pourcentages de boîtes floches	0	5,2 %	0	5,2 %	6 %	16 %
Pourcentages de boîtes bombées	0	0	0	0	4 %	10 %

b) Deux autres séries de constatations, qui nous permettront de tirer des conclusions ultérieures, peuvent, en outre, être faites :

a) *Comparaison des boîtes mixtes et des boîtes entièrement vernies.*

Pour une préparation donnée, la tenue des boîtes mixtes est sensiblement supérieure à celle des boîtes entièrement vernies, ainsi que le montre le tableau récapitulatif ci-dessous :

VERNIS B

NATURE DES PRÉPARATIONS	HT 1/10				M 10 %			
	Pourcentages de b. floches		Pourcentages de b. bombées		Pourcentages de b. floches		Pourcentages de b. bombées	
	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois
Boîtes mixtes	3,3 %	6,6 %	0	0	0	6,6 %	0	0
Boîtes entièrement vernies	3,3 %	10 %	0	3,3 %	0	10 %	0	0

2) *Comparaison des boîtes recouvertes du même vernis et dont le subjectile est soit le fer bondérisé, soit le fer non bondérisé.*

Pour une préparation donnée, la tenue des boîtes — du moins pour le nombre assez restreint d'essais effectués — est légèrement supérieure dans le cas de subjectile bondérisé.

NATURE DES PRÉPARATIONS	M 25 %			
	POURCENTAGE DE BOÎTES FLOCHES		POURCENTAGE DE BOÎTES BOMBÉES	
	12 mois	18 mois	12 mois	18 mois
Boîtes bondérisées	4 %	16 %	4 %	8 %
Boîtes non bondérisées	8 %	16 %	4 %	12 %

2° Examen interne des boîtes — Leur corrosion — Le pH

a) *Etat des films*

2) *Vernis A.* — L'examen interne des boîtes floches ou bombées nous montre un film parsemé de larges taches, plus ou moins décolorées, d'aspect « humide » et quelquefois légèrement boursoufflé. Le grattage à l'ongle de ces taches permet d'enlever, très facilement à ces endroits, la pellicule de vernis qui, par ailleurs, reste adhérente au subjectile.

β) *Vernis B.* — L'aspect du film est assez différent. Il présente de très fines taches claires, en plus ou moins grand nombre suivant les boîtes, ou des pustules, plus ou moins fréquentes également. L'aspect « humide » est rarement observé. Sauf à l'endroit des pustules, le film résiste bien au grattage à l'ongle. Le corps en fer-blanc (des boîtes mixtes) présente un désétamage plus ou moins prononcé suivant les cas.

γ) *Vernis C.* — Quelques fines pustules apparaissent çà et là sur la surface du film, mais plus particulièrement le long des gradins des fonds et couvercles et le long des sertis de la boîte. À ces endroits, le film se détache très facilement par grattage à l'ongle, mais reste très adhérent par ailleurs.

Comment interpréter ces faits ? En aucun cas, il n'y a attaque proprement dite des films par les acides organiques (même dans les boîtes contenant 25 % de vinaigre) :

— La présence de larges taches sur le film A s'explique par un gonflement suivi d'un ramollissement du film. Ce gonflement et ce ramollissement sont de règle avec les vernis gras à base d'huile de lin.

— La présence de fines taches claires (verniss B) ou de pustules (verniss B et verniss C) s'explique, d'autre part, de la façon suivante : les verniss, accrochés sur leur support, forment une pellicule très fine, recouvrant toute la surface du fer ou plus exactement de l'oxyde de fer recuit sous-jacent (ce dernier donne à l'ensemble une teinte brune violacée). Cette pellicule de verniss présente une porosité plus ou moins grande après autoclavage (1). Le jus acide pénètre par ces fines piqûres, attaque tout autour l'oxyde de fer recuit de couleur plus ou moins foncée et met à nu le fer, de couleur plus claire, créant ainsi une zone plus claire à l'endroit des pores (il suffit, pour s'en rendre compte, de détacher avec précaution une parcelle de verniss). Lorsque l'attaque est plus avancée, la pression de l'hydrogène provoque, en ces points clairs, des pustules.

Il semble bien, en effet, que les couches de verniss, même très peu perméables au début, ne le restent pas indéfiniment. Elles deviennent plus ou moins poreuses, sous l'action de la pression et des fortes températures de l'autoclave (110° — 115°), comme nous l'indiquons plus loin.

(1) Tous les examens précédents ont révélé, d'ailleurs, la présence de tache sous-jacentes noirâtres de sulfure de fer, dans le cas des boîtes de thon.

B) Mesure du P_H

Parallèlement à l'examen des films, nous avons noté, pour les 3 vernis, les P_H correspondant aux différentes préparations étudiées et que résume le tableau ci-dessous ;

NATURE DES PREPARATIONS	N	IIT 1,3	IIT 1/10	M 10%	M 25%
P _H final moyen.....	6,35	6,2	5,6	5,5	4,8

c) Essais complémentaires

Afin de connaître l'action des fortes températures d'autoclavage sur les boîtes vernies, nous avons porté à l'autoclave deux séries de boîtes (contenant des préparations « au naturel » et recouvertes de vernis C), la première série de 4 boîtes « 1/2 thon » stérilisées 1 h. 30 à 112°, la deuxième série de 4 boîtes « 1/2 thon 62 mm. » stérilisées 1 h. 05 à 127°. Ces boîtes ont été examinées après un mois de séjour à la température ordinaire. La première série de boîtes présente un vernis absolument intact et très adhérent. La deuxième série présente un vernis apparemment intact mais dont l'adhérence est nettement plus faible que la précédente. Le film se détache par un grattage prolongé à l'ongle. Dans ce dernier cas également, on constate un plus grand nombre de taches sous-jacentes noirâtres de sulfure de fer, indice d'une porosité plus grande à ces hautes températures.

C) Théorie de la corrosion des boîtes vernies

A la lumière des résultats obtenus, essayons — comme l'ont fait certains auteurs pour la corrosion du fer-blanc — d'expliquer cette *corrosion lente*.

Les films de vernis ne sont pas conducteurs d'électricité et ne peuvent, par suite, participer à la formation de couples qui accéléreraient la corrosion du métal. Ils sont constitués, nous l'avons vu, par de grosses molécules plus ou moins condensées formant un réseau ou par des molécules plus ou moins polymérisées en chaîne, le tout formant une membrane sur le fer sous-jacent.

1° Nous n'avons pas constaté d'attaque chimique de cette membrane par les acides organiques, du moins à la dose où nous les avons utilisés.

2° La nature chimique de cette membrane va conditionner, par contre, sa perméabilité ultérieure. Les radicaux hydrophiles attireront les molécules d'eau (et les ions acides) qui pourront ensuite progresser à l'intérieur du film pour atteindre le fer sous-jacent (le

phénomène est particulièrement sensible pour certains vernis gras qui subissent dans leur masse un gonflement et un ramollissement), Cette attraction ne fera que croître avec la température et la pression auxquelles sera soumis le milieu et affaiblira, corollairement, l'adhérence du film au subjectile.

En somme la corrosion d'une boîte vernie se résume en une corrosion du fer sous-jacent. Cette dernière, pour un PH donné, sera fonction de la perméabilité et de l'adhérence du film, conditionnées elles-mêmes :

a) par la nature chimique de ce dernier et la répartition de ses groupements à sa surface

b) par la température et la durée d'autoclavage.

Bien entendu, si le film présente une solution de continuité (mauvaise application du vernis, décapage ou dégraissage incomplets de la tôle), il y a attaque immédiate et *corrosion rapide du fer*.

Cas particulier des boîtes mixtes

Le processus physico-chimique dont nous venons de parler s'accompagne ou plus exactement, est précédé par l'action des ions acides sur la couche d'étain du corps de boîte. Les sels d'étain, passant en solution, joueront le rôle d'inhibiteurs de la corrosion du fer, diminuant ainsi l'attaque exercée sur les fonds et couvercles. Le désétamage partiel du corps et la supériorité des boîtes mixtes sur celles entièrement vernies (que nous avons pu constater précédemment) semblent bien confirmer cette façon de voir.

Il y a lieu de noter que si, dans un emballage, la surface étamée était très petite par rapport à la surface vernie, il y aurait désétamage total et corrosion du fer désétamé. Mais ce n'est pas le cas pour les boîtes de conserves, même des boîtes de sardines à hauteur de corps très réduite.

IV) RESISTANCE DES BOITES AUX AGENTS EXTERIEURS

Toutes les parties de la boîte qui sont en fer noir sont recouvertes extérieurement d'une couche de vernis ou d'une couche d'aluminium, les protégeant ainsi des agents extérieurs, notamment de l'humidité atmosphérique. En ce qui concerne la couche d'aluminium, le taux de ce dernier doit être compris dans des limites assez étroites (4 g. environ au mètre carré), un excès gênant le sertissage ultérieur des boîtes, un faible taux n'étant pas suffisant pour protéger le fer sous-jacent lors des manipulations ou des chocs et favorisant ainsi la rouille des boîtes, surtout si ces dernières se trouvent dans un local humide, comme cela arrive fréquemment dans les Conserveries de poissons situées sur les côtes.

V) CONDUITE ACTUELLE A TENIR DANS LA FABRICATION ET L'UTILISATION DES BOITES VERNIES

Compte tenu des matières premières disponibles en France, de leurs prix de revient, il reste, en définitive, à montrer ce que l'Industrie des Boîtes Métalliques et de la Conserve peut être en mesure de réaliser aujourd'hui, en faisant un choix parmi les *verniss à utiliser*, parmi les *boîtes proposées* et enfin parmi les *denrées alimentaires à conserver*.

1°/ Vernis à utiliser

Il n'existe actuellement aucun vernis pour boîtes hermétiques et stérilisées qui satisfasse pleinement aux qualités qu'on exige de lui. Il faut, tout de même, faire un choix et, à notre avis, *il est essentiel (l'étude précédente l'a montré) d'adopter un vernis aussi peu perméable que possible et possédant assez de souplesse pour subir, sans se déchirer, les sollicitations mécaniques auxquelles il est ultérieurement soumis*.

Pourtant de nombreux vernis ont été proposés ; mais si la quantité y était, la qualité n'y était souvent pas. Beaucoup d'ailleurs, on le sait, ne diffèrent entre eux que par le remplacement de tel solvant par tel autre, de tel plastifiant par tel autre ou, tout simplement, par des proportions différents d'un même plastifiant. Sous peine d'aboutir à une extrême confusion, nous devons nous reporter aux familles de vernis que nous avons énumérées au début de ce chapitre.

Les films *glycérophthaliques* paraissent convenir, à première vue, puisque doués d'une bonne souplesse et aussi d'une bonne adhérence. Mais leur perméabilité s'accroît rapidement avec la température d'autoclavage. Il serait sans doute possible de les utiliser en leur faisant subir une forte cuisson. Ces vernis sont de plus en plus difficiles à trouver sur le marché, la glycérine restant un produit rare. On ne peut donc, pour l'instant, songer à les utiliser pour la Conserve.

Les films *polyvinyliques* ont, de par leur constitution, une très grande souplesse. Ils n'ont ni goût ni odeur, mais sont plus ou moins miscibles à l'eau. Seuls, ou, mieux, combinés à des résines phénoliques qui en augmentent la résistance, ces vernis peuvent servir de revêtement interne de boîtes métalliques destinées à la conserve de produits très peu acides : préparations à l'huile, légumes très faiblement agressifs.

Il est possible que les résines uréo-formoliques, qui peuvent, aujourd'hui encore, être fabriquées, viennent s'ajouter aux résines qui nous intéressent. Elles ne possèdent pourtant pas, tout à fait, à

priori, les qualités requises car leurs films sont très durs mais cassants et leurs qualités de transparence et d'absence de couleur — recherchés dans l'Industrie — n'offrent pas ici d'intérêt. L'adjonction à ces aminoplastes de résines glycérophthaliques permettrait d'obtenir des films plus souples, mais ces derniers manquent de plus en plus.

Les vernis à base de résine *formo-phénolique* sont ceux qui, à nos yeux, satisfont le mieux, dans l'ensemble, aux divers essais demandés par l'Industrie de la Conserve. Ils possèdent, aussi, l'avantage de n'exiger, pour leur fabrication, que les produits métropolitains de notre industrie. Il y a lieu, toutefois, de remarquer que le vernis A ne donne pas de très bons résultats. N'étant appliqué qu'en une seule couche — pour essai — il ne renferme qu'une seule huile siccativ (huile de lin). Le vernis B, à base de *résines phénoliques 100% solubles* possède les qualités de souplesse, d'imperméabilité et de résistance à la corrosion, qui en font un vernis très acceptable pour la conservation de denrées moyennement agressives. Il en est de même du vernis C (*phénoplaste sans huile*) dont la tenue est encore supérieure. Présentant l'avantage de pouvoir subir une surcuisson, le film C est doué d'une bonne imperméabilité. Seul un manque de souplesse, que l'on décèle parfois aux gradins et aux endroits voisins du sertissage, l'empêche de réaliser le film idéal pour boîtes hermétiques et stérilisées. Enfin ces films à base de résines phénoliques ne présentent ni goût ni odeur par suite de leur mode de cuisson élevée.

Toxicologie des vernis

Ne perdons pas de vue que ces vernis protègent l'intérieur de boîtes qui sont toutes destinées à renfermer des *aliments* et leur emploi ne devra soulever aucune objection de la part des hygiénistes. C'est pourquoi leur composition elle-même et aussi les substances chimiques qui leur sont éventuellement incorporées dans le but d'améliorer leurs qualités, doivent être connues dans chaque cas. C'est à cette fin, d'ailleurs, que le Conseil Supérieur d'Hygiène — saisi de la question par le Professeur MACHEBŒUF — a demandé, depuis avril 1944, à être renseigné sur les diverses formules de vernis employés.

MACHEBŒUF s'était ému — à juste raison — à l'idée que des fabricants de vernis pussent utiliser comme plastifiants par suite du manque d'huiles, un liquide huileux, le *triorthocrésylphosphate*. Ce corps est très toxique : il a servi à falsifier l'apiol en France et le « ginger » aux Etats-Unis, occasionnant des polynévrites extrêmement graves. Il va sans dire que son emploi, comme plastifiant, doit être rigoureusement interdit dans la préparation des vernis pour boîtes de conserves alimentaires.

Les autres plastifiants (triphénylphosphate et phtalates divers) ne sont pas toxiques, que nous sachions. Mais la mesure est sage de demander dans chaque cas, la formule du vernis employé.

2^o/ Boîtes proposées

A) Types

a) *Boîte à double agrafage*. — Nous avons déjà signalé (cf. Chapitre II) que cette boîte — qui peut être fabriquée en série — exige des précautions d'utilisation, notamment son refroidissement sous pression. Ce dernier n'est malheureusement pas utilisé dans toutes les usines et ce type de boîtes ne peut être qu'un type de transition.

b) *Boîte soudée électriquement*. — Ce type est nettement supérieur au précédent. Cette boîte peut être fabriquée en série et la bonne tenue présentée à l'autoclavage permet de l'utiliser sans crainte sur une grande échelle. Le grand nombre de boîtes que nous avons eu, personnellement, l'occasion d'examiner, nous autorise à l'affirmer.

c) *Boîte emboutie*. — Elle a le grand avantage de présenter le minimum de fuite possible puisqu'elle ne forme qu'un seul bloc, auquel est simplement sertie le couvercle. Sa faible hauteur ne permet, toutefois, de l'utiliser que comme emballage de conserves de poisson, en remplacement de la boîte à décollage d'avant-guerre.

B) Nature

a) Boîtes *mixtes* et boîtes *entièrement vernies* sont indifféremment employées. Plus exactement, le nombre des boîtes entièrement vernies s'accroît encore, par suite de la disparition progressive de l'étain. La boîte mixte, comme nous l'avons constaté, reste supérieure à l'autre, étant donné sa meilleure résistance à la corrosion ; en outre, il ne peut se former, dans cette boîte, que très peu de sel de fer puisque la corrosion est surtout reportée sur l'étain, ce qui a une grande importance pour la coloration et le goût des denrées conservées.

b) *Cas particulier du subjectile*. — La tôle des boîtes — qu'elles soient mixtes ou vernies — a pu subir un traitement préalable avant vernissage. La question se pose de savoir s'il y a avantage (au double point de vue de l'accrochage du vernis et de la corrosion de la boîte) à traiter préalablement la tôle. Autrement dit, les boîtes vernies en fer bondérisé sont-elles supérieures aux boîtes vernies en fer non bondérisé ?

a) *Accrochage du vernis*. — Il est un fait certain que cet accrochage sur tôle à surface rugueuse (type bondérisé) se fait bien. Cette phosphatation préalable a l'avantage de présenter toujours dans le

même état les surfaces de tôle de toute origine. Le vernissage ultérieur doit, d'ailleurs, être fait avec soin : la couche de vernis, répandue en trop faible épaisseur, laisse apparaître des aspérités comme l'indique la figure ci-contre.



— Fig. 20 — Aspérités —

2) *Corrosion*. — Nos essais comparatifs (relatés plus haut) de boîtes en fer bondérisé et en fer non bondérisé avec un même vernis — essais très limités malheureusement — semblent indiquer une légère supériorité des premières boîtes sur les secondes. Une fois le film franchi, les acides organiques attaquent la couche phosphatée, qui ne retarde qu'assez faiblement la corrosion finale du fer proprement dit.

En résumé, pour des vernis peu adhérents, la Bondérisation, opération coûteuse, paraît avoir un avantage certain sur le simple décapage suivi aussitôt du vernissage. Pour les autres, elle n'apporte pas d'améliorations très sensibles.

C) *Précautions à prendre dans la fabrication.*

Quoiqu'il en soit, la présence de vernis devra obliger les fabricants et les Conserveurs à prendre certaines précautions au cours des diverses manipulations. Il importe, en effet, d'éviter avant tout les manœuvres susceptibles de rayer et de dégrader la pellicule.

a) L'opération du sertissage sera surveillée avec soin (arrachement possible de la couche d'aluminium).

b) Les estampages des fonds et couvercles, destinés à renforcer leur rigidité, seront légers.

c) Le marquage des couvercles au moyen de caractères estampés en creux et en relief devra être absolument prohibé. Il importe de repérer les diverses fabrications au moyen d'inscriptions et signes à l'encre indélébile résistant à l'autoclavage, au moyen de tampons de caoutchouc.

d) Enfin, les boîtes, après fabrication, doivent être stockées dans un local sec. Cette remarque est d'ailleurs valable pour les boîtes en fer-blanc.

3°) Denrées alimentaires à conserver

a) Les produits très peu acides (pH compris entre 6,4 et 7) tels que poissons à l'huile, haricots, pois, viandes peuvent être conservés dans des boîtes recouvertes de vernis du type A, qui peut aussi convenir aux confitures (dont l'emboitage à chaud suffit à la conservation, sans stérilisation ultérieure).

b) L'utilisation, pour les boîtes de fer noir, de vernis des types B et C, rend possible la conservation de poissons au naturel, aux mélanges huile-tomate, à la marinade légèrement acide et, d'une façon générale, aux produits peu agressifs, dont le pH final reste compris entre 5,5 et 7. A fortiori peuvent-ils être utilisés pour les denrées citées au paragraphe précédent.

α) Les mélanges huile-tomate doivent contenir un *minimum* de 10 % d'huile.

β) Les marinades acides ne doivent pas dépasser un taux maximum de 10 % de vinaigre à 8° soit 0 g. 80 % d'acide acétique. Pour compenser, dans une certaine mesure, ce faible taux de vinaigre — qui s'avère insuffisant pour donner aux préparations le goût relevé qui convient à une fabrication normale — on peut, sans dommage, y incorporer des aromates divers.

En résumé, en respectant les taux ci-dessus indiqués, il est possible d'assurer à tous ces produits et à toutes ces préparations une durée de conservation d'au moins 12 mois, lorsque les prescriptions que nous relatons ci-dessous sont bien appliquées :

Prescriptions. — Celles relatives à la mise en boîtes étamées des produits à conserver et, ultérieurement, à leur stockage, subsistent, bien entendu, pour la boîte vernie.

a) Il est même absolument essentiel de fermer les boîtes à une température élevée (85-90°) de manière à expulser l'air et à obtenir un bon vide. Il faut donc, pour les produits pâteux ou épais (purées, mélanges huile-tomate) pratiquer le réchauffage avant la mise en boîte ; pour les produits constitués de parties solides dans un liquide mobile, pratiquer le préchauffage avant remplissage de la boîte. Pour permettre au couvercle de se réchauffer un peu avant le sertissage et atténuer ainsi les craquelures du vernis, il sera bon de laisser s'écouler une à deux minutes entre le moment de la pose du couvercle sur la boîte chaude et le moment où s'effectue le sertissage.

b) Comme les boîtes en fer-blanc, il y a lieu de les refroidir après stérilisation et les stocker, autant que possible, dans un local frais.

Cas particulier des préparations à l'huile-tomate

Les soins apportés à ces préparations augmentent très sensiblement leur durée de conservation. La purée de tomate sera bien imprégnée d'huile. Il importe, en effet, que les parois internes des récipients soient complètement recouvertes d'une pellicule huileuse qui ajoutera son effet protecteur à celui du vernis.

Voici la description concise de la préparation du mélange indiquée par BOURY :

a) Amener le concentré de tomate au titre de 10 % d'extrait sec par dilution avec de l'eau.

Faire bouillir durant 15 à 30 minutes la purée de tomate diluée, en remuant constamment — Cette ébullition a pour but de tuer les moisissures et d'expulser le gaz carbonique que la tomate peut contenir et, par suite, d'éviter flochage et bombage.

b) Facultativement, incorporer des aromates.

c) Ajouter l'huile en proportion voulue — Mélanger soigneusement. L'homogénéisation du mélange pourra être facilitée si l'huile est préalablement chauffée.

CHAPITRE IV

COMPARAISON DE LA BOITE DE FER NOIR VERNI AVEC LA BOITE DE FER-BLANC

I) COMPARAISON

Il reste, maintenant, à juxtaposer les résultats obtenus par l'une et l'autre boîte.

A) Leurs tenues respectives aux produits alimentaires

1°) Le nombre et la variété de denrées alimentaires à conserver sont plus grands pour la boîte étamée que pour la boîte vernie. Mais il y a lieu de noter aussi que le fer-blanc, seul, ne suffit toujours pas à conserver certaines denrées, soit à cause du goût qui leur est communiqué, de la couleur qui les imprègne ou de leur caractère franchement acide (tomate pure).

2°) Le degré d'agressivité des sauces est lui-même plus largement toléré par la boîte étamée que par la boîte vernie. Il suffit de rappeler que la première permet la conservation de denrées dont le pH varie de 3 à 7 (avec, toutefois, une zone dangereuse au voisinage de pH 4,5) alors que nous avons estimé pour la seconde les limites de 5,5 et 7.

3°) Plus grande aussi est la durée de conservation des produits en boîte de fer-blanc. Elle est pratiquement illimitée, sauf pour certaines conserves de fruits et de marinades acides comme, par exemple, la préparation de maquereaux au vin blanc, dont la sauce se compose de 30 litres de vinaigre à 8° et 10 litres de vin blanc pour 100 litres d'eau, ce qui fait un taux voisin de 3 g. % d'acide acétique. Pour la boîte vernie, nous venons de voir que, si les préparations à l'huile, voire « au naturel » peuvent se conserver très long-

temps, les autres doivent être consommées dans un laps de temps de 12 à 18 mois. L'acide acétique et l'acide citrique (de la tomate), redoutables pour la boîte de fer-blanc, le sont encore plus pour la boîte vernie. Pour l'une comme pour l'autre, à pH égal, ces deux acides ont sensiblement la même action. Toutefois, la fluidité beaucoup plus marquée de la marinade risque, au cours des manipulations éventuelles, de renouveler l'apport d'acide en un point donné d'attaque du métal et, par suite, d'en aggraver la corrosion.

B) Leurs fabrications

L'étamage au trempé des feuilles d'acier doux est une opération pratique et rapide. La confection automatique de la boîte, à partir de ces feuilles étamées, ne rencontre pas non plus de difficultés appréciables.

Il n'en est pas toujours ainsi de la boîte vernie car, si le vernissage en feuille permet la confection rapide de certains types de boîtes en utilisant certains vernis, il est le plus souvent préférable de vernir la boîte après fabrication et les procédés employés, bien qu'automatiques, restent délicats.

Enfin les précautions à prendre à l'égard de la boîte de fer-blanc — lors des manipulations, du stockage ou de la préparation de la conserve — sont encore plus nombreuses quand il s'agit de la boîte vernie.

Quant au prix de revient de cette dernière, il demeure élevé pour l'instant car, si le prix du film qui recouvre une boîte est du même ordre de grandeur que celui de la couche d'étain correspondante, il faut tenir compte de l'amortissement des installations récemment créées et des nouveaux matériels fabriqués.

Ainsi, cette série de comparaisons demeure favorable à la boîte étamée. Il n'en reste pas moins que la boîte vernie permet aujourd'hui la conservation d'une gamme relativement variée de produits alimentaires. *Un point est acquis : le vernis retarde la corrosion du fer noir, le dégagement ultérieur d'hydrogène et, par suite, le bombage des boîtes.* Une des plus grandes qualités d'un vernis reste son imperméabilité et il n'a pas été trouvé, jusqu'ici, de vernis qui allie à sa souplesse une complète imperméabilité après autoclavage. D'ailleurs, s'il en existait un, le problème de la corrosion des boîtes métalliques en général serait résolu et nous n'en sommes pas là.

II) AVENIR DE LA BOITE MÉTALLIQUE DE CONSERVE

En supposant qu'on puisse disposer — dans un avenir très proche espérons-le — des matières que notre pays pouvait utiliser avant cette guerre, il est intéressant, à notre avis, de tenter de pré-

voir les progrès à réaliser respectivement dans l'industrie des vernis et dans l'industrie du fer-blanc.

A) Boîte vernie

1° Amélioration des qualités des vernis déjà existants

Deux huiles — rares aujourd'hui — sont susceptibles d'améliorer grandement l'imperméabilité de certains films. Ce sont l'huile de bois de chine et l'huile de ricin déshydratée.

La première le doit à la formule de constitution de son acide éléostéarique et plus précisément à ses 3 doubles liaisons conjuguées $(CH = CH)^3$ qui lui confèrent une capacité élevée de polymérisation, augmentant ainsi, dans une large mesure, l'imperméabilité du film. La présence simultanée — on le sait depuis longtemps — d'huile de bois et d'huile de lin dans les vernis gras confère aux films une meilleure tenue, évitant notamment les ramollissements, sans présenter, toutefois, une résistance parfaite à l'eau. Mais l'huile de bois permet, en outre, l'emploi sans réserve de *résines formophénoliques 100 % solubles*, dont l'usage n'est guère compatible avec l'huile de lin seule, par suite de l'extrême difficulté de séchage.

La deuxième le doit aux deux doubles liaisons conjuguées $(CH = CH)^2$ de son acide octodécadiène 9-11 carbonique $HOOC - (CH_2)^7 - (CH = CH)^2 - (CH_2)^5 - CH_3$. Elle sèche dans un temps voisin de celui de l'huile de bois, dont elle possède la même résistance à l'eau et aux gaz. L'introduction de ces molécules très allongées dans les résines phénoliques a pour effet, après durcissement du film, d'obtenir une plus grande élasticité : les noyaux benzéniques sont réunis entr'eux non plus par de simples CH_2 , mais par de longues chaînes polyméthyléniques. Ces *résines phénoliques plastifiées* possèdent ainsi à la fois et la résistance et la souplesse que doivent posséder les films pour boîtes hermétiques et stérilisées.

2° Modification de la gamme de vernis pour boîtes de conserves

a) L'adjonction de colophane permet aux condensats de phénol et de formol la solubilisation dans les huiles siccatives. Mais l'addition en fortes proportions (80 à 90 %) de cette colophane — qui se justifie par son prix de revient moins élevé — conduit à des *résines formophénoliques modifiées* qui ne présentent plus, surtout avec l'emploi concomitant d'huile de lin seule, les qualités requises pour le revêtement de boîtes devant subir l'autoclave (ramollissements des films). Il est essentiel d'utiliser des proportions de colophane moins considérables et des mélanges d'huiles de bois et de lin.

b) Il est une autre classe de vernis employés avant guerre pour le revêtement du fer-blanc, celle des vernis gras aux résines naturelles (copals). Il est possible — là aussi — de voir se restreindre

leur emploi, par suite du développement de l'Industrie des résines artificielles. Les copals, du reste, comme toutes les gommes fossiles, sont de qualités très variables suivant la provenance et le fournisseur et conduisent à la fabrication de vernis à caractéristiques très différentes les unes des autres.

B) Boîte de fer-blanc

L'important problème de la corrosion du fer-blanc n'est pas complètement résolu. Existe-t-il d'autres facteurs que ceux déjà énumérés (cf. Chapitre I) susceptibles de retarder la corrosion?

Il semble bien que le point le plus important réside dans la nature chimique de l'acier. Comme subjectile, soumis à différentes opérations mécaniques, l'acier doit finalement présenter une surface très homogène, peu oxydable, qui ne peut être obtenue que par une modification de ses éléments chimiques.

a) L'addition de certains éléments (cuivre notamment) a fait l'objet d'essais plus ou moins concluants.

b) La méthode du laminage *continu, à froid*, employée aux Etats-Unis qui possèdent, à cet effet, de très grandes installations, donne des résultats remarquables. Appliquée aux largets, elle donne directement des bandes de 25/100 de mm. permettant ainsi d'éviter les soufflures et d'utiliser des aciers non calmés. Le recuit, effectué à plus basse température (550° — 600°) conduit à une très fine cristallisation (1.800 à 2.000 cristaux au millimètre carré).

En plus de l'intérêt qu'elle présente, en réduisant les chances d'oxydation du métal écroui, elle a un double avantage au point de vue corrosion :

1° Pendant le travail d'emboutissage, les tensions supportées par la couche d'étain sont faibles, par suite de la grande malléabilité de l'acier sous-jacent. La porosité de cette couche est donc réduite au minimum.

2° La présence d'une couche sous-jacente de fer pur (absence de silicium en particulier) ne peut que retarder la corrosion éventuelle de ce métal.

III) LA BOITE DE FER-BLANC VERNIE

Que penser, enfin, des vernis (cf. Chapitre I) dont on recouvrait, avant-guerre, les boîtes de fer-blanc pour empêcher — notamment — la décoloration des fruits par l'étain ? Ces vernis jouaient bien le rôle qu'on leur assignait, mais on avait remarqué que la corrosion avait une allure plus rapide et que les perforations étaient plus fréquentes qu'avec les boîtes blanches. CHEFFEL, en cherchant l'explication, écrivait à ce sujet : « Le vernis agit-il en ennoblissant l'étain ? Ou bien,

en empêchant la dissolution de l'étain, le vernis prive-t-il le couple étain-fer de l'effet inhibiteur dû aux sels de ce métal ? ou encore l'écran mécanique représenté par le vernis supprime-t-il à peu près complètement l'action de couple ? »

Nous croyons qu'il est plus simple de penser qu'aux endroits perforés, il y a eu, initialement, déféctuosité de la couche d'étain qui a provoqué, aux mêmes points, pendant le séchage du film, des tensions plus fortes qui l'ont écaillé. Sous l'action des jus acides, l'infime quantité de sels d'étain formée (qui eût été beaucoup plus grande en l'absence de vernis) est incapable d'inhiber la corrosion du fer sous-jacent, qui progresse alors jusqu'à perforation totale.

Quels vernis peut-on utiliser ? Il ne peut être question d'obtenir comme dans le cas des boîtes en fer noir, la surcuisson du film par un très court chauffage à haute température :

1° Dans le cas du vernissage en pleine feuille, il y a lieu, en effet, de tenir compte de la température de fusion de l'étain (232°) et de limiter, ainsi, la température de cuisson du film aux environs de 180° — 190°.

2° Dans le cas du vernissage de la boîte confectionnée, la présence de soudure Sn Ph (eutectique 183°) oblige à abaisser encore la température de cuisson aux environs de 150°.

La première méthode, permettant d'employer des machines à grand débit, présentera encore l'avantage de pouvoir utiliser des films résistants, obtenus par cuisson à 180° pendant 15 à 30 minutes, de vernis type phénoliques plastifiés comme le Durophène.

Enfin, et surtout, il est essentiel d'utiliser — quel que soit le film — un métal suffisamment malléable pour réduire au minimum les tensions de la couche d'étain et, subséquentment du film, pour tâcher de faire disparaître cette incompatibilité vernis étain dont nous parlions plus haut.

IV) UTILISATION DE LA BOITE METALLIQUE

La tenue d'une boîte métallique, quelle qu'elle soit, dépendra, en dernier ressort, des soins apportés dans les conserveries.

Nous ne saurions trop insister, à ce sujet, sur l'emploi de méthodes qui ne sont pas encore généralisées en France. Il s'agit :

1°/ De la méthode du « *refroidissement sous pression* ».

2°/ De la méthode du « *préchauffage* ».

La première, tout en permettant d'éviter la surcuisson de la conserve, a pour heureuse conséquence de soustraire les sertis et les soudures aux différences de pression et de conserver, ainsi, à la boîte son étanchéité.

La seconde, tout en ayant l'avantage de conserver intactes les vitamines (par suite de l'absence d'oxygène dans la boîte) retarde, pour la même raison, la corrosion éventuelle du métal.

Enfin, en ce qui concerne la stérilisation en boîtes de fer vernis et particulièrement dans le cas des conserves de poissons, nous conseillons de ne pas dépasser les températures de 112° — 115°. L'emploi de températures supérieures risque, même avec les meilleurs vernis, de conduire rapidement les boîtes à un bombage chimique.

CONCLUSIONS PRATIQUES

Brièvement résumés, voici les enseignements pratiques qui se dégagent de cette étude, en ce qui concerne la boîte de fer noir verni :

1° Partir d'une tôle homogène, suffisamment malléable, et, si non phosphatée, du moins bien décapée et bien dégraissée.

2° Fabrication de la boîte (type embouti pour les petits formats type serti et soudé électriquement pour les grands formats).

3° Vernissage par double couche, la première avant fabrication de la boîte, la seconde après fabrication ou les deux après fabrication.

4° Utilisation de vernis à base de résines formophénoliques et, de préférence, de résines phénoliques plastifiées ; brève cuisson du film à haute température.

5° Stockage en milieu sec ou, mieux, utilisation immédiate des boîtes vides, manipulées avec précaution.

6° Emboitage de préparations alimentaires dont l'acidité, exprimée en acide acétique, n'excèdera pas 0 g. 80 %. L'introduction de sauce tomate pure (extrait à 10 %) est à déconseiller. Employer l'extrait de tomate additionné au moins d'un dixième de son poids d'huile ; le mélange devra être soigneusement effectué.

7° Préchauffage obligatoire des boîtes avant stérilisation.

8° Stérilisation à des températures inférieures ou égales à 115°.

9° Dans la mesure du possible, refroidissement des boîtes sous pression.

10° Conservation des boîtes à basse température.

11° Consommation des denrées avant un an ou 18 mois au maximum de conservation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'Industrie des boîtes de fer-blanc pour conserves alimentaires a sans cesse augmenté d'importance jusqu'à la guerre et nous avons mis en relief les recherches faites dans ce domaine par les Biologistes, notamment à propos de l'importante étude de la corrosion. Cette industrie a eu à faire face, assez brutalement, à des problèmes de plus en plus complexes, puisque la majorité des matières premières qu'elle utilisait jusqu'en 1940 ont progressivement disparu du marché.

Au cours des cinq dernières années, aucune solution vraiment pratique n'a été trouvée dans les métaux de remplacement et c'est finalement aux vernis que l'on a eu recours pour tenter de protéger la tôle des boîtes. La couche d'étain a été remplacée par un film, de semblable épaisseur. Cette substitution, banale en soi, a été la source d'une foule de problèmes qui se présentèrent pour mener à bien la confection de tels récipients.

Le fait que ces derniers étaient destinés à la conserve alimentaire rendait plus difficiles encore les conditions auxquelles devaient répondre les techniques de fabrication. Le film doit posséder des qualités diverses :

1°/ qualités mécaniques et, tout particulièrement, la souplesse imposée par la fabrication même de la boîte.

2°/ qualités de résistance aux pressions et températures exigées pour la stérilisation des denrées alimentaires.

Sa nature chimique complexe, dont dépendent ces qualités, est non seulement variable suivant les matières premières qui le constituent, mais encore suivant les modalités de cuisson sur le subjectile. Cette dernière opération doit être judicieusement conduite puisqu'elle conditionne sa souplesse, son imperméabilité et sa dureté. Il faut tenir compte, enfin, de son application sur le subjectile, opération également délicate.

En définitive, la *boîte en fer noir verni* demeure aujourd'hui le seul récipient utilisé. Elle soutient assez mal, nous l'avons vu, la comparaison avec la boîte étamée. Nous avons souligné, au cours de ce travail, les multiples précautions à prendre tant dans sa fabrication et sa manipulation que dans la préparation même des conserves, ainsi que les difficultés qu'il reste encore à vaincre : malgré l'emploi de phénoplastes dont la supériorité a pourtant été constatée

au cours de nos essais, nous estimons que certains produits corrosifs (vinaigre, tomate) ne doivent encore être introduits qu'en proportion assez faible si l'on veut supprimer le risque d'un bombage chimique ultérieur ; les boîtes fabriquées doivent être consommées dans un délai relativement court.

Nous pouvons, toutefois, affirmer que la *boîte vernie constitue une étape dans l'économie de notre pays* pendant la guerre actuelle. Elle aura permis la mise en conserve et, subséquemment, une répartition rapide et commode d'un nombre assez important de denrées alimentaires. Quel sera son avenir ? Nous ne croyons pas personnellement — l'étude précédente l'a montré — qu'elle supplante la boîte de fer étamé, dont la fabrication reprendra vraisemblablement lorsqu'auront réapparu les échanges économiques. Il entre, d'ailleurs, en jeu d'autres facteurs, celui du prix de revient, en particulier, qui demeure encore élevé.

Mais l'étude des films protecteurs du fer noir a montré la bonne résistance de certains d'entr'eux à la corrosion et les vernis, qui sont déjà un auxiliaire précieux de la boîte de fer-blanc elle-même lorsqu'il s'agit d'éviter le goût métallique, la sulfuration, la décoloration des fruits, sont susceptibles de renforcer éventuellement la boîte aux agents les plus agressifs.

Au reste, cette étude pourra continuer, après guerre, dans de meilleures conditions, conjointement à celle des fers-blancs où, là aussi, des efforts doivent être tentés pour l'obtention de fers encore moins oxydables et de plus grande malléabilité (fers purs, laminés à froid), afin d'arriver à produire des revêtements possédant le minimum de porosité et de réduire d'autant la corrosion de la tôle.

Acier, étain, vernis doivent être, dans chaque cas, judicieusement choisis. La formule de l'avenir est, en effet, à notre avis, la réalisation pour chaque classe de produits (voire pour chaque produit) de types d'emballages permettant d'en supporter les agressivités respectives et, par suite, d'en obtenir une conservation indéfinie.

Cette étape, qu'il reste encore à franchir, ne pourra se faire sans la collaboration de l'Industrie du fer-blanc et de l'Industrie des vernis, collaboration qui doit contribuer à accroître encore la renommée d'avant-guerre des conserves de notre pays, terre d'origine des conserves de poissons et de bien d'autres savoureuses préparations.

BIBLIOGRAPHIE

- BALLAY (M.). — Les revêtements ou enduits protecteurs contre la corrosion des métaux. *Chimie et Industrie*, 1941, 46, n° 2 Août.
- BARY (J.) et KIENZT (L.). — Le remplacement de l'étain dans l'Industrie des boîtes de conserves. *Métaux Corrosion-Usure*, 1942, n° 205, Septembre.
- BIDAULT (C.). — Conservation de la viande et du poisson. J. B. Baillière et fils. Paris 1927.
- BOURY (M.). — Notice relative à la préparation des conserves à l'huile et tomate (type 1943). *Arch. Office des Pêches Maritimes* 15 octobre 1943.
- « Remarques sur la fabrication des conserves de sardines au naturel ou marinées. *Arch. Office des Pêches Maritimes* 15, octobre 1945
- CARNAUD (Ets J. J.). — Boîtes en tôle vernie et boîtes mixtes. Nantes. Avril 1941.
- CHEFTEL (H.). — Les boîtes bombées dans l'Industrie des Conserves alimentaires. *Bull. n° 1 du Lab. de rech. biol. des Ets J.J. Carnaud.* Paris 1935.
- « — La corrosion du fer-blanc et l'Industrie des Conserves Alimentaires. *Bull. n° 5 du Lab. de rech. biol. des Ets J.J. Carnaud.* Paris 1935.
- DUMONT (J.). — La phosphatation des alliages ferreux et ses applications dans le domaine alimentaire. 1 vol. 46 p. *Office Central des Métaux non ferreux.* Bruxelles 1941.
- DURR (A.). — Les matières plastiques et l'Industrie du Caoutchouc. Cours conf. Centre Perf. Tech., Fascicule n° 848. Avril 1942.
- FÜRER-ARNDT. — Sur la possibilité d'employer l'aluminium, en comparaison avec d'autres métaux, pour la confection des emballages pour conserves. *Tidsskr. Hermetikind*, 1941, 27, n° 12, 327-333, Décembre.
- GÉRARD (A.). — Résines naturelles et artificielles. Cours Conf. Centre Perf. Tech. Fascicule n° 426. Février 1939.
- GIBELLO (M.). — Application des nouvelles résines urée-formol à l'Industrie des Vernis. Cours Conf. Centre Perf. Tech. Fascicule n° 856. Juin 1942.
- GIBELLO (M.). — Les nouvelles résines phénoliques pour vernis. *Peint. Pig. Vern.* 1942, 17, n° 6, 419-432. Mars.
- GIRE (G.). — Sur la corrosion des fers blancs utilisés dans la fabrication des boîtes de conserves. *Rev. Trav. Pêches* 1930, 3, 409-416.
- « — Corrosion des fers-blancs par les solutions acétiques. *Rev. Trav. Off. Pêches* 1931, 4, 355-368.

- « — Influence de l'oxygène dans l'attaque des fers-blancs par les solutions sulfurées. Rev. Trav. Off. Pêches 1933, 6, 305-313.
- « — Sulfuration électrolytique des fers-blancs. Rev. Trav. Off. Pêches, 1934, 7, 223-235.
- « Essais de porosité des fers-blancs. Rev. Trav. Off. Pêches, 1935, 8, 423-430.
- « — Le fer-blanc utilisé par les fabricants de conserves. Rev. Trav. Off. Pêches, 1930, 11, 111-120.
- HOAR (T. P.). — Le comportement électrolytique du couple étain-fer en milieu acide dilué. Tech. Publ. of the Int. Tin. Res. and Dev. Council. Série A, n° 3, 11 pages. Londres 1934.
- HOLDE. — Huiles et graisses minérales, végétales et animales. Leurs dérivés. Leurs succédanés. 1 vol. Paris 1929.
- HONNELAIRE (M.). — Imperméabilité des films de protection. Cours Conf. Centre Perf. Techn. Fascicule n° 794. Février 1942.
- JONES (O.) et JONES (T. W.). — Fabrication des conserves. Trad. par Genin (G.). Dunod. Paris 1941.
- JORDAN (O.). — Progrès réalisés dans l'utilisation de matières premières synthétiques pour les vernis. Kunststoffe, 1942, 32, n° 7, 221-223 Juillet.
- JOSEPH (R.). — Du contrôle et de la recherche des défauts et altérations des Conservés de Poisson. Th. doct. vét. Paris 1943.
- KAPPELMFIER (C. P. A.) CANNegieter (D.), HERMANN (N. J.) et RINSE (J.). — Schéma de la classification des résines artificielles pour l'industrie des vernis. Vernofrick, 1943, 16, n° 8, 89, 20 août.
- KLOUMANN (A. B.). — L'emploi de l'aluminium dans l'emballage des Conservés. Tidsskr. Hermetikking. 1941. Juin.
- KOHMAN (E. F.) et SAMBORN (N. H.). — Facteurs agissant sur les potentiels d'équilibre du fer et de l'étain. Ind. Eng. Chem. 1928, 20, 1373.
- LASAUSSÉ (E.). — La fabrication des conserves et les problèmes qu'elle pose. Sciences, 1936, n° 2.
- MACHEBOEUF (M.). — Rapport sur une demande concernant le remplacement de l'étain par un vernis dans les boîtes de conserves. Ann. Hyg. 1943-20, n° 4, 110-122.
- MAGNAUGHTAN, CLARKE et PRYTERCH. — Technical Publication of the Int. Tin. Research. série A, n° 7, 1935.
- MICHELOTTI (L.). — Structure, fabrication et applications des résines synthétiques pour vernis. Vernici, 1942, 18, n° 4, 125-132, avril.
- MORRIS (T. N.) et BRYAN (J. M.). — D. S. I. R. Food Investigation Board. Rapport spécial n° 44, 1936, p. 17.
- MOTTINI (J.). — L'emploi de l'aluminium dans l'industrie des vernis. Vernici, 1942, 18, n° 5, 169, mai.
- MOUREU (C.). — Notions fondamentales de Chimie organique. Gauthier, Villars et Cie. Paris, 1925.
- NAUROY (A.). — Les huiles siccatives et la siccativité. Cours Conf. Centre Perf. Techn. Fascicule n° 737, février 1942.

- NIESEN (H.). — L'essai des vernis pour boîtes de conserves. *Farben Ztg.* 1941, 46, n° 28 et 29, 478-480 et 496-497, 12 et 19 juillet.
- NIESEN (H.) et BOHRS (W.). — Sur une nouvelle méthode d'essai des peintures avec la machine Erichsen. *Peint. Pig. Vernis.* Vol. 17, n° 13, octobre 1942.
- PAULUS (P.). — L'Industrie des conserves de sardines en France. Th. doct.vét. Paris 1944.
- PEGORARI (C.). — Les huiles siccatives synthétiques. *Vernici* 1941, 17 n° 7, 337-339, juillet.
- PERSOZ (B.). — L'adhésivité et sa mesure. *Pig. Peint. Vern.* n° 6, juin 1945.
- PIERON (C.). — Economies de matières et matériaux de remplacement dans l'Industrie des emballages métalliques. *Mét. Corr. Us.* août 1943.
- RAGETLY (R.). — Considération sur la fabrication hygiénique des conserves de sardines. Th. doct.vét. Paris 1942.
- RICORDI (G.). — Les vernis et la suppression de l'étain dans l'Industrie de la conserve. *Vernici*, 1942, 18, n° 9 et 10, 289-291, septembre-octobre.
- ROCQUET (P.). — Une étape vers la suppression de l'étain dans la constitution des boîtes de conserves. La boîte mixte. *Mét. Corr. Us.* n° 205, sept. 1942.
- ROESNER (G.), SCHUSTER (L.) et KRAUSE (R.). — Principes et modes d'action des procédés de phosphatisation. *Korrosion u. Metallshutz*, 1941, 17, n° 5, 174-179, mai.
- SARX (H.F.). — L'appréciation des vernis estampables. *Farben Ztg.* 1941, 46, n° 45, 751-752, 8 novembre.
- SCHAFER (R.). — Rapport existant entre la constitution moléculaire des peintures et leurs propriétés filmogènes. *Peint. Pig. Vern.* septembre 1942.
- SCHUSTER (L.). — La fabrication des boîtes de conserves à partir de tôle d'acier phosphatisée et vernis. *Stahl u. Eisen*, 1942, 62, n° n° 33, 685-694, 13 août.
- TEXIER (D.). — Classification et Normalisation des matières plastiques. Application à la mécanique. Cours conf. Centre Perf. Techn. Fascicule n° 656, mai 1941.
- VILA (A.). — Critérium de la protection contre la corrosion. Cours Conf. Centre Perf. Techn. Fascicule n° 796, mars 1942.
- Les techniques d'essai des peintures. Cours. Conf. Centre Perf. Techn. Fascicule n° 208.
- WEISE (H.). — La protection des boîtes de conserves contre la corrosion par phosphatation et vernissage. *Korrosion u. Metallshutz*, 1941, 17, n° 10, 363-365, octobre.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction.....	5
CHAPITRE I	
Le fer blanc dans l'industrie de la Conserve. La fabrication de la boîte métallique jusqu'en 1940.....	7
I. Préparation.....	7
II. Constitution.....	9
III. Essais effectués sur la feuille de fer blanc.....	10
IV. La boîte de fer étamé.....	16
CHAPITRE II	
Etat actuel de la question.....	29
I. Fer noir verni.....	29
II. Le double agrafage avec joint de latex.....	32
La soudure électrique. La boîte emboutie.....	33
III. Les métaux de remplacement.....	35
CHAPITRE III	
Les vernis pour boîtes de conserves alimentaires. La corrosion des boîtes vernies.....	38
I. Resines synthétiques.....	39
II. Qualités et essais des vernis, Vernissage des boîtes.....	42
III. Tenue des boîtes vernies aux produits alimentaires.....	49
IV. Résistance des boîtes aux agents extérieurs.....	60
V. Conduite actuelle à tenir dans la fabrication et l'uti- lisation des boîtes vernies.....	61
CHAPITRE IV	
Comparaison de la boîte de fer noir verni avec la boîte de fer blanc.....	67
I. Comparaison.....	67
II. Avenir de la boîte métallique de conserve.....	68
III. La boîte de fer blanc vernie.....	70
IV. Utilisation de la boîte métallique.....	71
Conclusions pratiques.....	72
Conclusion générale.....	73
Bibliographie.....	75

LES PUBLICATIONS DE L'OFFICE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DES PÊCHES MARITIMES

L'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes reprend ses publications.

Malgré les difficultés présentes, cet Organisme d'Etat estime nécessaire ne pas devoir attendre plus longtemps pour faire connaître, dans l'intérêt de la science océanographique pure et appliquée et des multiples industries de la pêche maritime, les résultats de ses travaux et de ses recherches.

La présentation matérielle de ces publications se ressentira des conditions actuelles ; mais, nous espérons que la qualité des travaux présentés rachètera cette présentation modeste qui ira en s'améliorant dès que les circonstances le permettront.

—o—

La série des Publications de l'Office Scientifique et Technique des Pêches, Maritimes comprendra :

1° *La Revue des Travaux de l'Office des Pêches.*

Régulièrement éditée depuis 1928, sous la forme de Fascicules trimestriels, format : 27 × 22, jusqu'en 1938, Tomes I à XI et dont le Tome XII (Volume jubilaire) résume les Travaux de l'Office depuis sa création en 1921, le Tome XIII : les résultats de ses travaux pendant les hostilités.

Le Tome XIV, fascicules 1 à 4 rapportant les recherches effectuées en 1945 et 1946 reprendra cette série de publications qui se poursuivra régulièrement par fascicules dès que les circonstances le permettront.

La « REVUE DES TRAVAUX » est réservée à la publication des résultats des recherches entreprises à l'Office des Pêches Maritimes par le personnel scientifique et technique et par ses collaborateurs extérieurs qui, dans leurs laboratoires, poursuivent certaines recherches particulières en rapport avec l'exploration scientifique de la mer et l'exploration de ses ressources.

2° *Les Notes et Rapports.*

Nous estimons utile de reprendre cette publication interrompue depuis 1928 (N° 53).

La nouvelle série des « Notes et Rapports » qui paraîtra sous le même format que l'ancienne (in-8° - 16 × 24) sera réservée à la mise au point, principalement dans un but de vulgarisation, des différentes questions intéressant la pêche maritime et ses industries connexes.

Ces « Notes et Rapports », dont le nombre de pages variera suivant l'importance du sujet traité, n'auront pas un caractère périodique. Groupées par ordre de parution, ces brochures constitueront une succession de « Volumes » d'environ 200 pages.

Paraîtront sous peu :

Notes et Rapports (Nouvelle série) N° 1 :

R. LEFAUX. — Contribution à l'étude de la fabrication des boîtes métalliques hermétiques.

Notes et Rapports (Nouvelle série) N° 2 :

D^c J.V. LE GALL. — Valeur nutritive et thérapeutique des huîtres.

Notes et Rapports (Nouvelle série) N° 3 :

J. LE GALL. — **Le Fumage du Poisson (Edition revue et complétée de l'étude parue dans la Revue des Travaux de l'Office. Tome XI, fasc. 1, actuellement épuisée).**

Notes et Rapports (Nouvelle série) N° 4 :

J. LE GALL. — **La pêche et l'utilisation industrielle des requins.**

Les trois premières publications constitueront le volume 1 des NOTES ET RAPPORTS (Nouvelle série).

3° Les « Mémoires ».

Les derniers volumes de cette édition non périodique constituaient le « Manuel des Pêches Maritimes » (Mémoires N° 9 à 12) qui sera rapidement épuisé.

Ces « Mémoires » sont réservés à la publication *hors série* de travaux importants avec planches de grand format et présentant un caractère définitif.

Est en préparation, le Mémoire N° 13 : *Les Fonds de pêche de la Côte occidentale d'Afrique*. Présentation originale des époques et lieux de pêche du Maroc, de la Mauritanie et du Sénégal.

Dans cette série, sera reprise la publication, revue et corrigée, du « Catalogue illustré des poissons et animaux marins comestibles : Mémoires N° 1, 2 et 8, actuellement épuisés.

ABONNEMENTS

I. — Revue des Travaux :

L'abonnement à la *Revue des Travaux* (quatre fascicules annuels) est fixé à :
600 francs, frais de port en plus.

Chaque fascicule peut être vendu séparément :

Le fascicule : 200 francs, port en plus.

II. — Notes et Rapports (Nouvelle série) :

Souscription par volume d'environ 200 pages : (3 à 6 fascicules).

Le volume : 250 francs.

Le fascicule : Prix variable suivant importance. Les souscriptions par volume seront servies par priorité : tirages limités.

III. — Mémoires :

Les souscriptions aux Mémoires sont enregistrées à la Direction de l'Office des Pêches Maritimes.

Les souscripteurs seront informés de la date de parution et du prix de chaque mémoire.

Tout envoi de fonds doit être adressé sous une forme impersonnelle par mandat, chèque bancaire ou chèque postal libellé à M. le Régisseur de l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes, 59, avenue Raymond-Poincaré, PARIS (16^{me}), compte-courant postal 5.782-39 Paris.

ECHANGE

La *Revue des Travaux*, les *Notes et Rapports* seront adressés gracieusement à tout organisme s'intéressant à l'exploration scientifique de la mer et à l'exploitation de ses ressources qui nous adressera, *en échange*, ses publications et sera inscrit au Service d'Echange des publications de l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes.

Les demandes d'échange de publications doivent être adressées à :
M. le Directeur de l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes,
59, avenue Raymond-Poincaré, PARIS (16^{me}).

Nos	Fr.
36. Les harengs des Smalls et les conditions hydrologiques de leurs migrations, par Ed. LE DANOIS et HELDT (8 figures)	50
37. Rapport sur le fonctionnement de l'Office Scientifique et Technique des Pêches pendant l'année 1923 (3 cartes) par L. JOUBIN.....	50
38. La conservation du poisson par le sel. Le « rouge » de la Morue salée, par R. FILLON.....	40
39. Etude sur les déplacements de la pêche du Thon (<i>Orcynus-thynnus L.</i>) en Tunisie et en Méditerranée occidentale (4 fig.), par Louis ROULE.....	50
40. Compte-rendu d'expériences faites dans le Morbihan sur les Huitres et leur reproduction (5 fig. et graphiques), par H. LEENHARDT..	40
41. Recherches sur les transformations et la nature de l'iode des <i>Laminaria flexicaulis</i> , par M. P. FREUNDLER et M ^{lles} Y. MÉNAGER, Y. LAURENT et Y. LELIÈVRE	50
42. Rapport sur le fonctionnement de l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes pendant l'année 1924, par L. JOUBIN.....	50
43. Statistique des régions de Pêches (année 1924, 2 ^{me} semestre) en exécution des Conventions Internationales	20
Avec la carte spéciale.....	35
44. Rapport sur les Pêcheries ou Bouchots de la Baie du Mont Saint-Michel (8 graphiques, 2 figures) par P. CHEVEY.....	50
45. Les traitements préservateurs des filets de pêche en coton, par R. FILLON.....	50
46. Statistique des régions de pêches (année 1925, 1 ^{er} semestre).....	25
47. L'huître Portugaise tend-elle à remplacer l'huître française ?, par G. RANSON.....	40
48. Etudes diverses sur la question du hareng (20 figures), par Jean LE GALL.....	50
49. Rapport sur le fonctionnement de l'Office Scientifique et Technique des Pêches pendant l'année 1925, par Ed. LE DANOIS.....	50
50. Travaux de l'Office des Pêches Maritimes depuis son origine, par Ed. LE DANOIS.....	40
51. Statistiques des régions de Pêches (année 1925, 1 ^{er} semestre et année 1926, 1 ^{er} semestre).....	25
52. Rapport sur le fonctionnement de l'Office Scientifique et Technique des Pêches pendant l'année 1926, par Ed. LE DANOIS. Ce rapport contient la statistique des régions de Pêche (année 1926, 2 ^{me} semestre).....	50
53. La Pêche à la Morue, par M. BRONKHORST (nombreuses figures et cartes).....	50

REVUE DES TRAVAUX DE L'OFFICE DES PÊCHES

Publication trimestrielle, éditée depuis 1923. Treize tomes ; 44 fascicules
parus. La collection complète 5.000 fr
(port en sus)

Le fascicule..... 150 fr.
(port en sus)

Mémoires de l'Office Scientifique et Technique des Pêches Maritimes

CATALOGUE ILLUSTRÉ DES ANIMAUX MARINS COMESTIBLES DES COTES DE FRANCE ET DES MERS LIMITOPHES, AVEC LEURS NOMS FRANÇAIS & ÉTRANGERS

MÉMOIRE I

LES POISSONS OSSEUX, par MM. Louis JOUBIN, Membre de
l'Institut et Ed. LE DANOIS, Docteur ès-Sciences..... épuisé.

MÉMOIRE II

LES POISSONS CARTILAGINEUX, MOLLUSQUES,
CRUSTACÉS, etc..., des mêmes auteurs..... 150 fr.

MÉMOIRE III

RECHERCHES SUR LES FONDS CHALUTABLES DES
COTES DE L'ALGÉRIE ET DE LA TUNISIE, par Ed. LE
DANOIS, Docteur ès-Sciences,..... 150 fr.

MÉMOIRE IV

LA PÊCHE EN NORVÈGE, (Notes de mission) par Jean LE GALL,
Agrégé de l'Université..... 200 fr.

MÉMOIRE V

LA PÊCHE SUR LES BANCs DE TERRE-NEUVE ET
AUTOUR DES ILES SAINT-PIERRE ET MIQUELON,
par R. RALLIER DU BATY..... 200 fr.

MÉMOIRE VI

MÉMOIRES DIVERS SUR LES MOYENS D'ACCROITRE
LA CONSOMMATION DU POISSON, Concours de
l'Institut Océanographique 1926..... 150 fr.

MÉMOIRE VII

TERRE-NEUVE ET ISLANDE, (campagne 1926)

- 1° La Pêche sur les bancs de Terre-Neuve, et autour des îles Saint-
Pierre et Miquelon, par R. RALLIER DU BATY ;
- 2° Recherches océanographiques effectuées par l'avis Ville - d'Ys
autour de l'Islande et sur le Banc de Terre - Neuve, par
J. HABERT, Enseigne de vaisseau..... 200 fr.

MÉMOIRE VIII

INDEX ALPHABÉTIQUE DU CATALOGUE ILLUSTRÉ
DES ANIMAUX MARINS, dressé par Mme BELLOC, vendu avec
le Mémoire II (les deux)..... 250 fr.

MÉMOIRE IX

MANUEL DES PÊCHES MARITIMES FRANÇAISES
fascicule I..... 200 fr.

MÉMOIRE X

MANUEL DES PÊCHES MARITIMES FRANÇAISES
fascicule II..... 200 fr.

MÉMOIRE XI

MANUEL DES PÊCHES MARITIMES FRANÇAISES
fascicule III..... 200 fr.

MÉMOIRE XII

MANUEL DES PÊCHES MARITIMES FRANÇAISES
fascicule IV..... 200 fr.

*Les Cartes et les Mémoires se trouvent à l'Office Scientifique
et Technique des Pêches, 59, avenue Raymond-Poincaré, Paris (16^{me}).*