Zeitschrift: Bulletin de l'Association suisse des électriciens

Herausgeber: Association suisse des électriciens

Band: 30 (1939)

Heft: 25

Artikel: Essais sur la corrosion électrolytique d'objet métalliques enterrés sous

l'effet d'une tension continue constante, à Zurich et à Neuhausen

Autor: Bourquin, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-1058426

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

bei jedem Druck des Druckknopfes von neuem betätigt wird. Ferner gleitet das Papier zwischen Mitnehmerwalzen, die durch ihr Gewicht die regelmässige Bewegung des Papiers beeinflussen.

Es ist eine bekannte psychologische Erscheinung, dass eine Versuchsperson, die einen Wert zwischen zwei gegebenen Extremwerten einstellen soll, erst einmal die Extremwerte einstellt und dann einen Mittelwert wählt, der weniger aus Ueberzeugung gewählt wird als aus der Meinung, die Extremwerte seien zu niedrig oder zu hoch, also nimmt man die sichere Mitte. Um diesen Einfluss soweit als möglich auszuschalten, müssen, um von einem Extremwert zum andern zu kommen, beim beschriebenen Apparat zwei ganze Umdrehungen des absichtlich

im Durchmesser grossgehaltenen Drehknopfes gemacht werden. Ferner kann der Drehknopf im Leerlauf über beide Extremwerte hinaus gedreht werden, ohne dass sich die Blendeneinstellung hierdurch ändert. Damit wurde absichtlich die eben erwähnte bewusste extreme Einstellungsmöglichkeit verschleiert.

Ueber das Resultat wird hier später berichtet. Bemerkt sei, dass die Zentrale für Lichtwirtschaft in Zürich über einen zweiten, gleichen Apparat verfügt, der für Ausstellungszwecke, Vorträge, Demonstrationen usw. zur Verfügung steht. Gedankt sei an dieser Stelle Herrn Ernst Keller aus Genf, der den Apparat in allen Einzelheiten durchkonstruiert und seinen Bau überwacht hat.

Essais sur la corrosion électrolytique d'objets métalliques enterrés, sous l'effet d'une tension continue constante, à Zurich et à Neuhausen.

Par l'Office de contrôle de la Commission de corrosion (H. Bourquin).

621.3.014.6

Le rapport suivant, présenté au nom de la Commission de corrosion par son Office de contrôle, traite de deux séries d'essais exécutés à Zurich et à Neuhausen, sur la corrosion électrolytique de quelques métaux et alliages, enfouis dans la terre humide et soumis à une tension continue constante. Il en découle que les métaux lourds (fer, plomb, cuivre) ne se corrodent que lorsqu'ils sont anodiques, tandis que les métaux légers (aluminium et ses alliages) se corrodent indifféremment quelle que soit leur polarité. Par suite de réactions secondaires, les métaux légers se corrodent même beaucoup plus à la cathode qu'à l'anode, c'est pourquoi la plus grande circonspection s'impose dans leurs applications souterraines éventuelles, partout où des courants vagabon's sont à craindre.

Der vorliegende Bericht, der im Auftrage der Korrosionskommission von deren Kontrollstelle erstattet wird, behandelt zwei Versuchsserien, die in Zürich und Neuhausen über die Korrosion von Leichtmetall im Vergleich zu Schwermetall, in feuchter Erde bei konstanter Gleichspannung, durchgeführt wurden. Die Versuche zeigten, dass die Schwermetalle nur dann korrodieren, wenn sie anodisch sind, während Leichtmetalle bei jeder Polarität korrodieren; infolge von Sekundärreaktionen korrodiert kathodisches Leichtmetall viel stärker als anodisches. Aluminium und dessen Legierungen sollten daher überall dort, wo Streuströme zu vermuten sind, im Erdboden mit höchster Vorsicht verwendet werden.

Introduction.

Des séries d'essais antérieures (1932 et 1934) sur la corrosion électrolytique d'objets métalliques enterrés, par un courant continu d'intensité déterminée — dont les résultats n'ont pas encore été publiés — avaient montré, entre autres, que chez l'aluminium et ses alliages, la perte réelle en poids, tant à la cathode qu'à l'anode, est sensiblement plus élevée que la perte théorique d'après Faraday, ceci par opposition avec ce que l'on observe sur les métaux usuels comme le fer et le plomb. Nous avions constaté en outre que, pour maintenir une densité de courant constante donnée, il fallait appliquer aux électrodes en aluminium une tension plus élevée. Ce dernier fait conduisit naturellement à la conclusion qu'un essai sous tension constante donnerait pour l'aluminium un courant sensiblement plus faible que pour le fer et le plomb, lequel provoquerait une corrosion électrolytique proportionnellement moins accusée. La Société Anonyme pour l'Industrie de l'Aluminium à Neuhausen, qui nous avait déjà obligeamment fourni les plaques nécessaires en aluminium et alliages d'Al, ayant intérêt, elle aussi, à voir éclaircir cette question, nous avons élaboré avec elle un programme et un dispositif d'essais dont il est question dans le chapitre suivant.

Essais de corrosion à Neuhausen.

Ces recherches avaient pour but de renseigner sur la façon dont l'aluminium et ses alliages se comportent, lorsqu'ils sont soumis, dans la terre humide choisie comme milieu électrolytique, à une tension constante, et ce, suivant qu'ils jouent le rôle d'anode ou de cathode. A titre comparatif, quelques métaux lourds furent associés à cet essai.

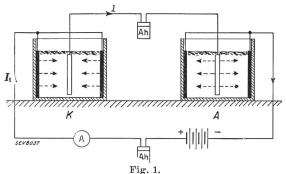
Voici la liste des matériaux examinés:

```
1º fer
 2° fer
                                passé au bronze d'aluminium
 30
    plomb
                                nu
   plomb
                                asphalté
 50
    cuivre
                                nu
 6°
    aluminium pur 99,99
                                décapé
                     99,7
         >>
                  >>
                                décapé
 80
                     99,7
                  >>
                                traité d'après le procédé MBV1)
                     99,7
 Qo
                  >>
                                oxydé dans l'acide sulfurique
10°
                     99.7
                                oxydé dans l'acide chromique
11º anticorodal Ho
                                décapé
    aluminium mou
                                   >>
13° peraluman 7
                                   >>
14° peraluman 2
15° fonte d'anticorodal 2,5 Si
                                   >>
```

On a pris deux plaques identiques (200:50·2 mm) de chacun de ces 15 métaux et alliages, on les a

¹⁾ Le procédé MBV («Modifiziertes Bauer-Vogel-Verfahren») consiste à former une pellicule protectrice d'oxyde à la surface du métal, par cuisson dans un bain de carbonate et de chromate de sodium.

munies par soudure de languettes de même matériel pour l'amenée du courant, puis enterrées dans des récipients ad hoc. Ceux-ci consistaient en deux caisses en bois (160·60·25 cm), dont les deux parois longitudinales avaient été revêtues de plaques de charbon, connectées elles-mêmes à l'autre pôle du circuit, où elles étaient appelées à jouer le rôle d'anodes dans la première et de cathodes dans la seconde caisse. Les plaques métalliques étaient placées verticalement, l'une à côté de l'autre, parallèlement aux plaques de charbon au milieu de



Disposition des essais de Neuhausen.

chaque caisse, leur bord supérieur étant encore recouvert de 2 cm de terre. La fig. 1 illustre cette disposition. On voit que les échantillons métalliques tenaient lieu de cathodes (K) dans la première caisse et d'anodes (A) dans la seconde. Une batterie d'accumulateurs de $20~\mathrm{V}~(\pm~1~\mathrm{V})$ servait de source de courant, de sorte que chacune des deux moitiés du circuit électrolytique était soumise à une tension d'environ $10~\mathrm{V}$. Des compteurs électrolytiques «Stia» (Ah) enregistraient à la fois chacun

des 15 courants individuels I, ainsi que le courant total I_t ; en outre, I_t était mesurable en tout temps au moyen d'un milliampèremètre (A).

Cette série d'essais débuta le 16 mars 1937 et fut interrompue exactement une année plus tard, le 16 mars 1938. Les échantillons métalliques furent soigneusement débarrassés de leur croûte corrodée, puis pesés, comme avant l'essai, à ¹/₁₀₀ g près. Le tableau I donne le résultat quantitatif des essais de Neuhausen.

Il est instructif de comparer surtout les chiffres des colonnes 7 et 9 à ceux de la colonne 10, c'est-àdire les pertes en poids réelles aux pertes théoriques d'après la loi de Faraday. Voici les conclusions qu'on peut en tirer:

- 1° Les anodes en fer ont subi une perte un peu plus forte que théoriquement (1,60 resp. 1,27 g/Ah au lieu de 1,04 g/Ah).
- 2° Les anodes en plomb accusent des pertes comprises entre les valeurs théoriques des combinaisons plombeuses bivalentes et plombiques quadrivalentes $(3,86 \geq 2,51 \text{ à } 2,58 \geq 1,93 \text{ g/Ah})$.
- 3° L'anode en cuivre donne lieu à une remarque analogue: la perte réelle est comprise entre les valeurs théoriques des combinaisons mono- et bivalentes (2,37 > 1,81 > 1,19 g/Ah).
- 4° Les anodes en aluminium et alliages d'aluminium accusent sur toute la ligne une perte plus élevée qu'en théorie, c'est-à-dire que toutes les valeurs de la colonne 7, avec une moyenne de 0,557 g/Ah, dépassent de 65 % la valeur théorique de 0,338 g/Ah.
- 5° Les cathodes en fer, en plomb et en cuivre ont subi des pertes insignifiantes, atteignant à peine quelques pour-cents de leur poids.

Essais de corrosion sous tension constante (env. 10 V).

Tableau I

			Quantité d'élec-	Densité moyenne du	Perte en poids des anodes		Perte en poids des cathodes		Perte théorique
No.	Métal	Valence	tricité	courant	absolue	spécifique	absolue	spécifique	(Faraday)
			Ah	mA/dm²	g	g/Ah	g	g/Ah	g/Ah
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
1	Fer nu 1)	Fe··	38,50	3,91	61,69	1,60	0,66	0,0171	1,04
2 3	Fer avec bronze d'al	Fe	47,05	2,69	59,70	1,27	2,75	0,0585	1,04
3	Plomb nu	$\mathbf{P}\mathbf{p}\dots$	40,20	2,30	101,10	2,51	4,18	0,104	3,85
		Рь · · · ·							1,93
4	Plomb asphalté	Ър	40,69	2,32	105,55	2,58	5,40	0,133	3,85
		Pp							1,93
5	Cuivre nu	Cu ·	68,03	3,88	122,90	1,81	1,83	0,0268	2,37
		Cu · ·							1,19
6	Al 99,99 %, décapé		14,03	0,80	5,58	0,398	9,78	0,697	0,338
7	Al 99,7 %, décapé		17,23	0,98	9,60	0,557	10,50	0,608	0,338
8	Al 99,7 % MBV		16,55	0,95	10,33	0,623	10,61	0,640	0,338
9	Al 99,7 % oxydé ²)	$\mathbf{Al}\cdots$	16,76	1,44	8,35	0,502	9,80	0,583	0,338
10	Al 99,7 % oxydé	$\mathbf{Al}\cdots$	19,90	1,14	12,82	0,645	14,78	0,741	0,338
11	Anticorodal Ho	$\mathbf{Al}\cdots$	18,39	1,05	11,86	0,645	14,73	0,800	0,338
12	Aluminium mou	$Al \cdots$	18,70	1,06	10,79	0,575	11,13	0,594	0,338
13	Peraluman 7 ¹)		29,41	2,99	15,29	0,520	16,09	0,547	0,338
14	Peraluman 2	$A1 \cdots$	21,29	1,22	11,36	0,532	13,01	0,610	0,338
15	Fonte d'anticor. 2,5 Si	$\mathbf{Al}\cdots$	34,95	2,00	20,06	0,573	27,89	0,796	0,338
			1	[.					
	nterrompu au bout de 205 jo nterrompu au bout de 243 jo								

6° Les cathodes en aluminium et alliages d'aluminium accusent en revanche, par opposition aux métaux lourds, des pertes considérables. En moyenne, la diminution de poids atteignit 0,662 g/Ah, soit assez exactement le double de la valeur théorique déduite de la loi de Faraday.

Cette série d'essais de la S. A. pour l'Industrie de Aluminium à Neuhausen montre donc que le processus électrolytique de corrosion sous tension constante n'apparaît pas beaucoup plus favorablement que sous intensité constante. Il est vrai que les électrodes en métaux légers ont laissé passer un courant 2 à 3 fois moindre que les métaux lourds (voir colonne 5), à cause de l'augmentation de résistance à la cathode due à la formation d'hydrate d'aluminium. Mais la réaction chimique secondaire qui s'amorce à la cathode en milieu alcalin surcompense cet effet de «frein». Par conséquent, sous tension constante, le danger de corrosion subsiste, tant à la cathode qu'à l'anode, conclusion analogue à celle qui découle de nos propres essais à Zurich (voir chapitre suivant).

La série d'essais que nous venons de décrire a été répétée sous une forme un peu différente, du mois de mars au mois d'octobre 1939 (210 jours). Contrairement à la disposition première, l'échantillon anodique et l'échantillon cathodique de chaque métal et alliage ont été disposés en parallèle et non pas en série, la contre-électrode étant constituée de nouveau par des plaques en charbon. On a utilisé cette fois-ci une batterie d'accumulateurs de 4 V seulement; en outre on s'est borné à examiner 9 matériaux différents (au lieu de 15), soit des plaques nues de fer, de plomb, de cuivre, d'aluminium pur, de raffinal, d'avional, d'alufont et de peraluman (tôle et fonte). Le résultat de cette seconde série d'essais ne diffère pas essentiellement de celui de la première série, mais il met clairement en évidence que la résistance anormalement élevée du circuit électrolytique, observée sur l'aluminium et ses alliages, apparaît à la cathode seulement et non pas à l'anode et qu'elle est due à la formation d'une croûte mauvaise conductrice d'hydrate d'alumine.

Essais de corrosion à Zurich.

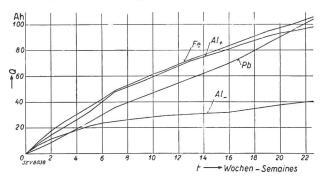
Indépendamment des essais de Neuhausen, mais dans le même but — soit d'observer l'attaque par corrosion électrolytique sur des électrodes enterrées, formées de métaux lourds et de métaux légers, soumis à une tension continue constante — nous avons procédé en 1937 à Zurich, en relation avec d'autres recherches concernant l'efficacité de diverses enveloppes protectrices, à une série d'essais caractérisée comme suit:

Comme pour nos séries d'essais antérieures I (1931), II (1932) et III (1934) ²), nous avons choisi comme anodes des bouts des tuyaux en plomb, en fer et en aluminium, ainsi qu'un tronçon identique en aluminium devant tenir lieu de cathode dans un quatrième essai. Les contre-électrodes étaient cons-

tituées par des manchettes concentriques en tôle galvanisée, qui fonctionnèrent par conséquent comme cathode dans les trois premiers cas et comme anode dans le quatrième. Entre les deux électrodes de chaque essai, branchés en parallèle, on a maintenu une tension constante de 6,2 V.

Chaque essai a été doublé, pour pouvoir en interrompre un au bout d'un temps «T» et l'autre au bout d'un temps double « $2\,T$ ». La «série T» a duré sans interruption du 4 octobre au 22 décembre 1937, soit 79 jours (env. 11 semaines), la «série $2\,T$ » du 4 octobre 1937 au 11 mars 1938 (env. 22 semaines), c'est-à-dire qu'elle fut interrompue quelques jours avant la série de Neuhausen (voir chapitre précédent), et interprétée en même temps. Nous allons résumer brièvement les observations les plus importantes auxquelles ces essais de Zurich ont donné lieu:

A l'aide des lectures régulières au compteur électrolytique, on a pu tout d'abord tracer l'allure du courant dans chaque circuit au cours de l'essai entier; la fig. 2 donne ainsi la quantité d'électricité Q (totalisée en Ah par le compteur) en fonction du temps t. On voit que les courbes ont une allure



plus ou moins incurvée vers les abscisses, c'est-à-dire que le courant a la tendance — sous tension constante — à diminuer avec le temps.

D'autre part, entre le phénomène observé aux échantillons anodiques (Pb+ Fe+ Al+) et celui qui se passe sur l'échantillon cathodique (Al_) on constate cette différence essentielle qu'un courant sensiblement plus faible passe à travers ce dernier, et en outre que le rapport entre «courant cathodique» et «courant anodique» des échantillons d'aluminium diminue avec le temps. Etant donné que la contre-électrode est en fer galvanisé, c'est-à-dire sans influence aucune sur le passage du courant, il ressort des deux essais Al₊ et Al₋ que la «résistance d'entrée» dans une cathode en aluminium atteint un multiple de la «résistance de sortie» d'une anode en aluminium. Ceci découle plus clairement encore des tableaux II a et II b, dans lesquels on a groupé les résultats quantitatifs des essais de Zurich.

La colonne 3 du tableau II a montré tout d'abord que la densité de «sortie» aux trois anodes en plomb, en fer et en aluminium était pratiquement la même, tandis que la densité d'«entrée» dans la

²⁾ Un rapport sur ces essais sera publié ultérieurement.

cathode en aluminium était 3 fois (série T) resp. 2,5 fois (série 2 T) plus faible (pour une même surface active). Ensuite, il découle de la colonne 5 que la perte de poids effective des anodes en plomb et en fer concorde très bien avec la valeur théorique déduite de la loi de Faraday, en admettant une décomposition plombique (Pb quadrivalent) et ferrique (Fe bivalent). Pour le fer, cette constatation corrobore nos observations antérieures, tandis que pour le plomb, nous avions constaté alors que la perte réelle était comprise entre les deux valeurs théoriques des combinaisons plombeuses et plombiques (3,86 resp. 1,93 g/Ah). Pour

Essais de corrosion sous tension constante (6,2 V).

Durée des essais: Série T...11 semaines,
Série 2T...22 semaines.

				Та	bleau IIa.
Métal	Qantité d'électricité	Densité moyenne du courant	Perte en poids absolue	Perte en poids spécifique	Perte en poids théorique (Faraday)
Symbole	Ah	mA/dm²	g	g/Ah	g/Ah
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Pb+	55,65 103,82	13,34 12,43	106,37 181,38	1,910 1,75	1,93 ****1)
Fe+	63,49 105,38	14,37 11,94	66,53 108,46	1,047 1,03	1,04 "
Al+	54,91 97,92	13,18 11,75	22,39 42,38	0,408 0,432	0,338
Al_	19,69 40,76	4,73 4,89	29,41 61,45	1,493 1,506	(0,338"")

⁺ Anode 1) La valence du métal est indiquée par le nombre de points ou de virgules.

Tableau IIb.

Métal	Courant moyen	Résistance du milieu	$\frac{2 \pi \cdot h}{\ln \frac{d_2}{d_1}}$	Résistance spécifique e
Symbole	mA	ohms	cm	ohms · cm
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pb+	29,4	210,8	100,5	21 300
	27,4	226	80,2	18 130
Fe+	33,5	185,0	108,0	20 000
	27,8	223	84,5	18 850
Ál+	29,0	213,8	100,5	21 500
	25,8	240	80,2	19 250
Al_	10,4	596,0	100,5	60 000
	10,75	577	80,2	46 300

l'aluminium anodique, la perte réelle dépasse d'environ 20% (série T) resp. d'environ 25% (série 2T) la perte théorique. Par opposition à ces valeurs, la cathode en aluminium accuse une diminution de poids 4,4 fois plus forte que la valeur théorique. Bien que la cathode en aluminium ait laissé passer 2,8 fois (série T) resp. 2,4 fois (série 2T) moins de courant que l'anode du même métal, elle a subi une corrosion plus accentuée, puisque — pendant la même durée et sous la même tension électrique vis-à-vis de la manchette en fer galvanisé — elle a perdu 29,4 g contre 22,4 g à l'anode

(série T), resp. 61,4 g contre 42,4 g (série 2 T). En outre, contrairement aux trois anodes qui étaient assez régulièrement attaquées sur toute leur surface, la cathode en aluminium présentait des foyers de corrosion très inégalement répartis.

Dans le tableau Π b on a indiqué l'intensité moyenne en milliampères, la résistance électrique R du circuit entre anode et cathode en ohms (quotient de la tension par le courant) et la résistivité spécifique ϱ du milieu formé de terre humide, ϱ étant déduit de la formule

$$\varrho \, = \, \frac{R \cdot 2 \, \pi \cdot h}{\ln \frac{d_2}{d_1}}$$

en admettant que R est la résistance du cylindre creux limité par le tronçon de tuyau central (diamètre extérieur d_1) et la manchette concentrique (diamètre intérieur d_2).

On voit (col. 5) que la résistivité spécifique de la terre utilisée pour les essais atteignait env. 20 000 ohms·cm (série T) resp. 19 000 ohms·cm (série 2 T). La valeur «apparente» de 60 000 resp. 46 000 ohms·cm obtenue avec l'aluminium cathodique prouve qu'ici, à la résistance du cylindre de terre s'ajoute une résistance additionnelle de passage, qui a son origine dans la résistivité spécifique beaucoup plus élevée de la croûte de produits alcalins (aluminates) qui se forme autour de la cathode. Le fait que, pour l'aluminium, la résistance de passage à la cathode est plus élevé qu'à l'anode, a été constaté à Neuhausen également.

Conclusions.

Les essais de corrosion exécutés indépendamment les uns des autres à Neuhausen et à Zurich ont conduit aux conclusions concordantes que voici:

l° Entre métaux lourds et métaux légers, c'est-àdire entre le fer, le plomb et le cuivre d'une part, l'aluminium et ses alliages d'autre part, il existe la différence fondamentale suivante, c'est que le processus électrolytique ne corrode les métaux lourds que lorsqu'ils sont anodiques, tandis qu'il attaque les métaux légers quelle que soit leur polarité.

2° La perte en poids des anodes en métaux lourds est assez exactement calculable, celle des anodes en aluminium et alliages d'Al approximativement, d'après la loi de Faraday. Par contre les cathodes en métaux légers subissent des pertes sensiblement plus élevées que théoriquement. Cela provient de ce qu'au cours du processus électrolytique la terre devient alcaline au contact et à proximité de la cathode, laquelle est attaquée — lorsqu'elle est en métal léger — par une réaction chimique secondaire formant des produits solubles, hydrate d'aluminium et aluminates.

3° Bien que la résistance de passage entre terre et cathode d'aluminium soit sensiblement plus élevée qu'entre anode d'aluminium et terre, ce qui fait que, sous tension constante, le courant qui passe dans le premier circuit est deux à trois fois

(Suite à la page 776, gauche.)