Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 59 (1936-1937)
Heft: 241

Artikel: De la pureté du fer électrolytique
Autor: Tschäppät, Charles
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-272473

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: 09.01.2026

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

De la pureté du fer électrolytique

PAR

Charles TSCHÄPPÄT

(Séance du 7 novembre 1936.)

Résumé. — Le fer électrolytique est caractérisé par une faible teneur en impuretés qui sont, dans l'ordre d'importance, le carbone, le phosphore, le soufre et le silicium. Dans certains cas, cependant, on peut trouver encore les éléments suivants provenant de la matière première utilisée pour la fabrication, soit: cuivre, plomb, nickel, chrome et parfois le manganèse. L'absence presque générale de ce dernier dans le fer électrolytique différencie celui-ci des fers obtenus par sidérurgie. Outre ces impuretés, on trouve des gaz occlus dont le principal est l'hydrogène, à côté duquel peuvent aussi se présenter l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote. Ces gaz disparaissent par un traitement thermique, ce qui fait que la qualité du métal recuit est toujours supérieure à celle du métal brut.

La pureté chimique du fer électrolytique est très variable suivant le mode de préparation. Huges [1], dans une étude remarquable, a montré que pour chaque variation de la composition du bain d'électrolyse ou changement de densité de courant, le produit obtenu présentait une composition chimique nettement définie et différente d'un cas à l'autre.

D'autre part, le produit brut d'électrolyse montre une composition chimique très différente de celle du même métal ayant subi un traitement thermique.

Il est donc difficile de parler du fer électrolytique en général et chaque fer doit être accompagné d'une dénomination spéciale indiquant la provenance ou les conditions de fabrication.

Le fer électrolytique brut renferme une certaine quantité d'impuretés parmi lesquelles il faut signaler le carbone, le phosphore, le soufre et le silicium. Dans certains cas, on trouve aussi du cuivre, du nickel, du cobalt, du chrome et même du manganèse. A côté de ces impuretés inévitables,

[1] M. V. E. Huges *Electro-Deposition of Iron*, London, 1922.

le métal brut présente la particularité de contenir une certaine proportion de gaz occlus entre autres l'hydrogène dont la teneur est très variable selon le mode de fabrication.

On trouve dans la plupart des monographies récentes du fer électrolytique une récapitulation des principales analyses de métal obtenu par divers procédés. Les résultats de ces analyses sont reproduits dans le tableau ci-dessous, bien que les différents chiffres ne soient pas comparables, car il s'agit dans certains cas de fer doublement affiné (12), de fer brut d'électrolyse (11 et 13), de fer recuit ou enfin de métal obtenu au début d'une mise en marche.

N	C	Si	P	S	Cu	Mn	Gaz	Auteurs ou littérature.
1	0,013	0,003	0,02	0,001	—	—	0,083%	Procédé Burges (O. W. Storey (*Z. Elect.* 20, 1914).
2	0,012	0,013	0,004	—	—	—	0,072%	O. W. Storey (*Trans. Americ. Electr.* 25, 1914).
3	0,004	0,007	0,008	0,006	—	—	—	Procédé Bouchayer, Guillet (*Revue Métall.* 12, 1915).
4	0,010	0,004	0,003	0,003	—	traces	—	T. D. Yensen. *Trans. Americ. Electr.* 32, 1918.
5	0,008	0,014	0,002	traces	—	—	—	J. Escard. *Génie Civil* 75, 1919.
6	0,005	0,022	0,005	0,005	traces	0,001	0,11%	N. B. Pilling. *Trans. Americ. Electr.* 42, 1922.
7	0,006	0,005	0,005	0,004	0,015	—	—	Bouchayer. G. W. Fuller. *Trans. Am. Elect.* 50, 1926.
8	0,004	0,007	0,008	0,006	—	—	—	Burges-Hamburchen. A. Vosmaer. *Hütten Wallzwerke* 25, 1921.
9	0,029	0,004	0,0037	0,005	0,02 / 0,1	—	—	Bouchayer. *Revue Metall.* 20, 1923.
10	0,002	0,001	0,0001	—	—	0,002	—	E. Duhme. *Wiss. Veröff. Siemens Konzern* 3, 1924.
11	0,06	0,11	0,041	0,016	—	traces	—	Procédé Cowper-Coles Billiter. *Techn. Elec.* Halle, 1923.
12	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	—	—	—	Fischer, Langbein-Pfanhauser. Electrochimie, Engelhardt, page 227.
13	0,03	0,026	0,026	0,0013	—	0,089	—	Procédé Langbein-Pfannhäuser. Electrochimie, Engelhardt, page 227.

Tous ces fers électrolytiques accusent une pureté chimique très supérieure à celle du meilleur fer de Suède dont la teneur en fer peut atteindre pour les produits affinés 99,6%.

Les résultats d'analyses suivants, encore inédits, permettent de se rendre compte de la manière dont les impuretés s'accumulent dans le métal brut au fur et à mesure du vieillissement de l'électrolyte.

Le métal examiné a été obtenu par le procédé continu de fabrication de tôles fines Tschäppät dont les caractéristiques sont en résumé les suivantes :

Electrolyte à base de chlorure ferreux et de chlorure de sodium. — Acidité libre comprise entre 0,1 et 0,15 gr. d'HCl par litre. — Densité de courant: 10 amp. par dm^2. — Température du bain: 95°. — Anode en fer doux.

Elément.	Electrolyte frais.	Après 3 mois.	Après 6 mois.	Après 1 an.
Carbone	0,006	0,010	0,026	0,028
Phosphore	0,008	0,017	0,034	0,039
Manganèse	0,000	0,000	0,000	0,000
Soufre	0,005	0,010	0,011	0,003
Nickel	0,000	0,000	0,000	0,000
Cuivre	traces	0,006	0,003	0,003
Silicium	0,001	0,001	0,003	0,003
Arsenic	0,000	0,000	0,000	0,000
Plomb	0,000	0,000	0,000	0,000
Chrome	0,000	0,000	0,000	0,000
Etain	0,000	0,000	traces	traces
Impuretés	0,020	0,044	0,077	0,074
Fer et gaz occlus	99,98	99,956	99,923	99,924

On remarque d'après ces chiffres que la pureté du métal diminue très lentement après six mois de fabrication, le fer titre alors 99,92% et sa teneur en impuretés reste ensuite pratiquement constante.

Le carbone est transporté à la cathode par cataphorèse. Il est d'autant plus abondant que la matière première contient plus de carbone combiné. Par contre, le carbone graphitoïde de la fonte n'est pas transporté et reste dans les boues anodiques.

La circulation intense des jus dans le sens cathode-anode permet d'abaisser la teneur en carbone, quel que soit l'âge du bain. Le même effet est encore plus accusé par l'interposition d'un diaphragme.

	Sans circulation.	Avec circulation.
sans diaphragme	0,052	0,047
avec diaphragme	0,016	0,010

Dans le procédé Tschäppät, en utilisant des anodes insolubles en graphite, la teneur en carbone est sensiblement constante à 0,015% près pour une vitesse de circulation de l'électrolyte de 7 litres/minute. D'après Siemens-Halske (brevet al-

lemand 452.621-1923), le transport de carbone par cataphorèse peut être fortement diminué par l'action d'un champ magnétique.

Le phosphore qui existe toujours en assez forte proportion pourrait être éliminé presque totalement du fer électrolytique selon Duhmé (*Wissenschaft. Veröff. Siemens Konzern* 3, 1924) en dépolarisant la cathode par un courant asymétrique produit en surchargeant le courant continu d'un faible courant alternatif à périodicité variable.

Le soufre semble être d'autant moins abondant que l'électrolyte est moins concentré. Sa teneur est toujours plus élevée dans les procédés utilisant des bains de sulfate ferreux. Par contre, dans les bains de chlorure ferreux, le soufre contenu dans le fer dépend avant tout de la composition du métal anodique et de la teneur du bain en sulfate. Pour obtenir un dépôt de fer contenant moins de 0,01%, la tolérance en sulfate dans le bain de chlorure est de 1 gr. par litre au maximum.

Le manganèse est signalé dans quelques analyses. D'après Pfaff (*Zeit. Electro.*16, 1910), ce métal se transporterait à la cathode aussi facilement que le carbone. Malgré cette observation, la présence de manganèse n'a jamais été constatée au cours d'une pratique de cinq ans d'électrolyse où l'on a utilisé des anodes de fonte, qualité Luxembourg accusant une teneur de 0,1% en manganèse (procédé Bouchayer-Italie).

Cet élément est aussi absent dans le métal Bévé de Grenoble, toutefois on le retrouve en grande partie dans les boues anodiques sous forme d'hydrates ou de complexes mal définis. Dans le procédé de fabrication de tôles continues (Tschäppät), sur 25 analyses de fer obtenu dans des conditions très différentes, aucune n'a révélé la présence de manganèse et pourtant le métal fabriqué pendant la guerre dans l'installation industrielle utilisant le procédé Fischer, Langbein, Pfannhäuser, donne des teneurs très élevées allant jusqu'à 0,13%. Il y a donc dans ces résultats une contradiction évidente dont on ignore encore la raison et au sujet de laquelle on peut néanmoins affirmer que la caractéristique principale du fer électrolytique compact est de ne pas contenir du manganèse ou seulement en traces indosables.

La silice se dépose à la cathode par cataphorèse. Elle se trouve généralement en quantité extrêmement faible dans le métal préparé au laboratoire comme dans celui qui provient du procédé avec diaphragme à forte circulation.

Le nickel, le cuivre, le chrome et *le plomb* se rencontrent souvent dans le fer électrolytique.

Le cuivre provient soit des déchets, soit de l'attaque des conducteurs. Il est toujours en faible quantité et ne nuit pas aux qualités du métal.

Le plomb se trouve en proportion assez considérable, 0,02 à 0,2% à la superficie du métal déposé sur les mandrins plombés (procédé Bouchayer), il est absent dans les autres procédés.

Le nickel, le cobalt et *le chrome* sont en général contenus dans les matières premières (tournures d'acier) et peuvent entrer en solution et être déposés avec le fer. C'est le cas lorsque le bain titre plus de 0,5 gr. de nickel et cobalt ou 1 gr. de chrome par litre (bain de chlorure).

Le dépôt cathodique de ces métaux croît plus rapidement que la concentration des sels dans le bain.

Concentration des sels dans le bain en grammes/litre.		Teneur en % des métaux contenus dans le fer électrolytique.	
$NiCl_2$	$CrCl_3$	Ni	Cr
2	2	0,1	0,02
4	4	0,6	0,08
6	10	1,0	0,14

La tolérance en nickel (0,5 gr. par litre) est plus faible que celle en chrome (1,0 gr. par litre). Ce dernier élément se précipite sous forme d'hydrate, rendant le métal aigre, tandis que le nickel donne lieu à des dépôts métalliques granuleux.

L'arsenic est en général absent même lorsqu'il existe dans la matière première. Il est éliminé lors de la neutralisation des jus en circulation sous forme de AsH_3.

Le fer obtenu en milieu de chlorures contient toujours à l'état d'occlusions de petites quantités de chlore surtout aux densités de courant élevées (plus de 10 amp. par dm^2). L'action corrosive du chlore sur le fer brut est très marquée. Celui-ci rouille avec une rapidité extraordinaire, toutefois un traitement thermique, de préférence dans le vide, fait disparaître très rapidement cette anomalie et le fer électrolytique recuit ne décèle à l'analyse plus aucune trace de chlore. Sa tenue à l'air est fortement améliorée et la rouille n'apparaît que sous l'influence d'agents chimiques.

La teneur en *gaz occlus* dans le métal brut est très variable et, selon Longheber, peut osciller entre des limites assez larges de 0,001% à 0,2 et même 0,45% en poids, les valeurs les plus élevées correspondant généralement aux fortes densités de courant et aux grandes concentrations en acide libre de l'électrolyte.

Teneur en Hydrogène de quelques fers électrolytiques bruts.

	% en poids de gaz par rapport au poids de fer.
Muller [1]	0,012 à 0,014%
Cowper Coles	0,45
Bévé [2]	0,006
Benedik	0,004 à 0,007
Burger-Hamburchen	0,072 à 0,083

Les gaz communiquent au métal brut une grande dureté qui dans certains cas peut être supérieure à celle du verre, mais par contre le fer devient de plus en plus fragile avec l'augmentation de la teneur en hydrogène. Il peut être facilement réduit à l'état de poudre.

Selon Lee [3], l'élévation de la température et la diminution de l'acidité ont pour avantage de réduire fortement la teneur en hydrogène.

Température bain.	Teneur en poids d'H en %
18°	0.0845
37°	0,035
55°	0,0238
75°	0,0096

L'observation de Lee trouve une confirmation éclatante dans le cas du métal obtenu par le procédé Tschäppät. La température de l'électrolyte étant de 95° et l'acidité assez faible (0,1 à 0,15 gr. par litre), la teneur en hydrogène n'est plus que de 0,0025% en poids et le métal brut ne présente aucune fragilité; il peut subir 7 à 8 pliages sous un angle de 90° sans que l'on constate l'apparition d'une fissure.

Lors du recuit, l'hydrogène occlus agit chimiquement sur les différentes impuretés contenues dans le métal et l'analyse du gaz révèle à côté de l'hydrogène, une quantité assez variable d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, d'azote et des traces de composés chlorés, sulfurés et même phosphorés. La présence de CO et CO_2 permet d'apprécier la proportion d'oxyde et d'eau occlus dans le fer.

L'élimination de l'hydrogène commence déjà à 500° et devient très rapide entre 600-700° (Tamman, *Zeit. Anorg. Chem.* 114, 1920). A 750° le métal cède plus du 80% du volume du

[1] *Mét.* 6, 1909, 154.
[2] Bévé. Fer électrolytique de la Société du Fer, Grenoble.
[3] Dissertation, Dresden T. H., 1906.

gaz occlus, mais les dernières traces ne peuvent être extraites que vers 1200° à 1400° ou à 1000°-1100° sous un vide très élevé (0,0001 mm. de Hg).

Dans la majorité des cas, la composition chimique du gaz extrait diffère assez peu d'un métal à l'autre, l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont toujours en quantité prédominante, tandis que l'azote et l'anhydride carbonique dépassent rarement le 10% du volume total.

Composition chimique des gaz extraits de différents fers électrolytiques en volume % :

	Winteler [1]	Hugues [2]	Guillet [3]	Tschäppät
Hydrogène	68,7	49-51	65,3	62-67,2
Azote	3,5	7	7,6	6,4-7,8
Oxyde de carbone	23,9	34	25,7	23,2-26,9
Anhydr. carbonique	1,7	6	0,7	0,6-0,95
H_2O vapeur	2.2	—	—	—
Carbures organiques	—	2,4	—	pas dosés

100 gr. de fer brut sous forme de tôle fine (Tschäppät), chauffés 4 heures à 800-900° et 4 à 5 heures à 1100° sous un vide de 0,0001 mm. de Hg (appareil de Oberhoffer et Beutel), cèdent 27 à 30 cm³ de gaz dont la composition est la suivante pour trois échantillons fabriqués à des périodes différentes :

	I	II	III
Hydrogène	18,4 cc.	17,9 cc.	19,3 cc.
Oxyde de carbone	7,2	8,1	6,3
Anhydride carbonique	0,2	0,3	0,17
Azote	2,1	2,6	2,5
Chlore	traces	traces	traces

Le fer Bévé (Bouchayer) accuse une composition à peu près semblable; 34 gr. de fer chauffé 4 heures à 800-1000° et 5 heures à 1400° donnent 28 cc. de gaz :

H 18,8 cc.,CO 7,4 cc.,CO_2 0,2 cc., N 2,2 cc., Oxygène 0 cc.

Certains auteurs admettent que l'hydrogène existe dans le fer à l'état d'occlusion. Cette affirmation est généralement combattue, car en chauffant progressivement le métal brut dans un vide de 0,01 à 0,001 mm. de Hg, on constate des irrégularités très grandes dans la vitesse de dégagement de ce gaz.

[1] F. Winteler. *Zeit. Elechtr.* 4, 1898, p. 340.
[2] R. Hugues. *Revue de Métall.* Mém. 22, 1925, p. 764.
[3] L. Guillet. *Revue de Métall*, Mém. 12, 1915, p. 81.

D'autre part, au cours de l'échauffement du métal brut à l'abri de l'air, il se produit, d'après Muller, une série de dégagements de chaleur à 70°, 590°, 640° 685°, 715°, 800°, 820°, 855°, 1170° et 1210° dus à des réactions de l'hydrogène. Ces points thermiques disparaissent par des chauffages successifs. Muller attribue ces particularités à l'existence d'hydrures décomposables à des températures différentes. Ces observations ont été confirmées par Roberts-Austen.

La composition chimique d'un métal recuit diffère sensiblement de celle du fer brut d'électrolyse. Les impuretés telles que le carbone, le soufre, et le phosphore se trouvent être fortement diminuées dans les échantillons ayant subi un traitement thermique et il semblerait que l'élimination des gaz produise une auto-purification en entraînant ces différents éléments sous la forme de composés gazeux. Les dérivés du carbone contenus dans le gaz extrait sont facilement dosables, par contre les dérivés du soufre, du phosphore et du chlore se trouvent en traces et n'ont jamais pu être analysés avec une exactitude suffisante.

	Fer Bévé (Grenoble).		Fer Tschäppät.	
	non recuit	recuit	non recuit	recuit
Carbone	0,031	0,018	0,018	0,010
Phosphore	0,012	0,008	0,038	0,012
Soufre	0,0062	0,002	0,004	0,003
Silicium	0,004	0,004	0,001	0,001

En résumé, le fer électrolytique est caractérisé par une teneur très faible en carbone, phosphore, soufre et silicium et particulièrement par le manque de manganèse dans la plupart des cas. L'absence de ce dernier élément le différencie des fers doublement affinés obtenus en sidérurgie tels que le fer de Suède ou le fer Armco dont l'impureté principale est précisément constituée par le manganèse.

	Fer électrolytique.	Fer de Suède au charbon de bois.	Fer d'origine américaine doublement affiné.
Carbone	0,010	0,027	0,044
Silicium	0,001	0,006	0,004
Phosphore	0,012	0,089	0,044
Soufre	0,003	0,002	0,027
Manganèse	absent	0,100	0,140