N° 9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

Eug. HERZOG

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE ZAGREB (YOUGOSLAVIE)

1re THÈSE

SUR L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ET LA PROTECTION DU FER ET DES DURALUMINS DANS LES SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

IONISATION PAR ABSORPTION DE RAYONNEMENT DANS LES GAZ A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Soutenues le 7 Juillet 1932, devant la Commission d'Examen

Jury . . MM. G. CHAUDRON *Président*
P. FLEURY
M. LAMBREY
A. PORTEVIN
Examinateurs

N° 9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

Eug. HERZOG

INGÉNIEUR-CHIMISTE DE L'UNIVERSITÉ DE ZAGREB (YOUGOSLAVIE)

1re THÈSE

SUR L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ET LA PROTECTION DU FER ET DES DURALUMINS DANS LES SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

IONISATION PAR ABSORPTION DE RAYONNEMENT DANS LES GAZ A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Soutenues le Juillet 1932, devant la Commission d'Examen

Jury . . { MM. G. CHAUDRON *Président*; P. FLEURY, M. LAMBREY, A. PORTEVIN } *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

MM.

Doyen : MAIGE, botanique générale et appliquée.

Assesseur : MALAQUIN, zoologie générale et appliquée.

Doyen honoraire : DAMIEN.

Professeurs honoraires : HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, PAUTHENIER, FOSSE, PASCAL, PAILLOT, BEGHIN.

Professeurs	SWYNGEDAUW	Physique et électricité industrielles.
	GAMBIER	Mathématiques générales.
	CHAZY	Calcul différentiel et intégral.
	PELABON	Chimie générale.
	PARISELLE	Chimie physique et organique.
	BERTRAND	Paléobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE	Histologie comparée et biologie maritime.
	PRUVOST	Géologie et minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	KAMPE DE FERRIET	Mécanique des fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et calcul des probabilités.
Professeurs sans chaire	DOLLE	Hydrogéologie.
	GALLISSOT	Mathématiques générales.
Maîtres de conférences et Chargés de cours	DUPARQUE	Géologie.
	MAZET	Mathématiques.
	DURREIL	Mathématiques.
	CAU	Physique.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
	BOGROS	Physique.
	ROUELLE	Mécanique, physique et électricité industrielles.
	QUINET	Maître de Conférences adjoint de Physique générale.

Secrétaire : ETLICHER.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : BONNART.

Secrétaires honoraires : GUILLET, LEBRUN.

A MES PARENTS

A Monsieur Georges CHAUDRON

Hommage respectueux et reconnaissant

SUR l'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE et la PROTECTION du FER et des DURALUMINS dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

ERRATA

Pages

31 Ligne 1, *lire :* tableau 7, *au lieu de* tableau 8.

32 Fig. 14 C), *lire* : I. Immersion horizontale A (v. fig. 13 A).
II. Immersion verticale C (v. fig. 13 C).
III. Immersion verticale B (v. fig. 13 B).

42 Fig. 18), *lire :* oxyde inconnu, *au lieu de :* Fe^2O^3.

51 Tableau 15, *lire :* Pile Al-Cu 0,5 (= 11), *au lieu de :* Pile Al-Cu 0,5 (= 1 λ).

Planche VI, *lire :*

a) *Macrographies, réactif* HCl *et* HF *à 1 %*

1. — Alliage Al-Cu (3,3 %).
2, 3, 4. — Aluminium à différente grosseur de cristaux.
5. — Duralumin.
6. — Aluminium 99,5.

b) *Attaques locales développées sur les échantillons précédents après action de* NaCl *et de l'*O^2 *sous 25 kg. pendant 24 heures*

1. — Aluminium 99,5.
2. — Duralumin.
6, 3, 4. — Aluminium à différente grosseur de cristaux.
5. — Alliage Al-Cu (3,3 %).

au lieu de :

a) *Macrographies, réactif* HCl *et* HF *à 1 %*

1. — Aluminium 99,5.
2. — Duralumin.
3, 4, 5. — Aluminium à différente grosseur de cristaux.
6. — Alliage Al-Cu (3,3 %).

b) *Attaques locales après action de* NaCl n/2 *et de l'*O^2 *sous 25 kg. pendant 24 heures*

TABLE des MATIÈRES

PRÉFACE 1

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE.. 3

Anciennes théories chimiques sur la formation de la rouille. 3

Sur une théorie colloïdale de la formation de la rouille. 4

La théorie électrochimique.. 4

Sur le surpotentiel d'hydrogène.. 4

La dépolarisation des piles par l'oxygène.. 5

Théorie de corrosion des métaux de M. U. R. Evans.. 5

Bibliographie.. 5

CHAPITRE II

SUR la DÉPOLARISATION des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS FONCTIONNANT dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES 7

Etude des piles galvaniques (bimétalliques) 7

Influence du rapport des surfaces des électrodes sur le débit.. 7

Variation de débit en fonction de la pression d'oxygène au-dessus de la solution. 9

Dépolarisation par agitation de la solution 11

Mise au point d'une pile Evans 12

Amorçage de la pile Evans 13

Influence du rapport des surfaces des électrodes sur le débit des piles Evans. 14

Variations du débit de la pile Evans en fonction de la teneur en oxygène d'une solution de Na Cl.. 15

Influence de la teneur en ions hydrogène d'une solution saline sur le fonctionnement d'une pile Evans.. 16

Sur la force électromotrice de la pile Evans.. 16

Considérations générales et conclusions 17

Bibliographie.. 17

Chapitre III

SUR la POLARISATION des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS 18

Technique expérimentale. 18

Effets de polarisation des piles galvaniques par les cations 18

Remarque sur le dépolarisant. 20

Effets de polarisation des piles galvaniques par les anions 21

Effets de polarisation des piles Evans produits par les cations et anions 21

Technique expérimentale. 21

Résultats 22

Polarisation par effet tampon 23

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES sur la DÉPOLARISATION et la POLARISATION des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS 25

Mécanisme complexe de la dépolarisation. 25

Formation de peroxydes à la cathode. 25

Dépolarisation par l'eau oxygénée. 26

Sur les effets de polarisation des piles galvaniques et piles Evans 26

Considérations générales et conclusions 27

Bibliographie 28

Chapitre IV

MÉCANISME PHYSICO-CHIMIQUE de la CORROSION du FER et des DURALUMINS dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES 29

Technique de l'essai sous pression élevée d'oxygène 29

Influence de la teneur en oxygène des solutions sur la corrosion 31

Influence de la répartition de l'oxygène sur la corrosion du fer et des duralumins dans les solutions salines 33

Immersion totale verticale horizontale 34

Immersion partielle ou corrosion à la ligne d'eau. 35

Corrosion par les gouttes 36

Corrosion dans les cavités ou porosités du métal 36

Mesures pondérales de l'effet Evans 36

Reproduction du phénomène de M. U. R. Evans par différence de teneur en eau oxygénée 37

Immersion verticale 37

Cas de la goutte 37

La formation de l'eau oxygénée sur les surfaces cathodiques 38

Sur l'identification de l'eau oxygénée. Remarque importante 38

Interprétation de la formation d'eau oxygénée sur les cathodes 40

La genèse de l'effet Evans. 41

Sur la force électromotrice et les potentiels d'électrodes de la pile Evans au fer 41

Mécanisme de la formation de la pile Evans.. 41
Conclusions.. 42
Annexe au chapitre IV. — Corrosion des métaux par les cations des électrolytes binaires 43
Bibliographie.. 44

Chapitre V

MÉTHODES de PROTECTION du FER et des DURALUMINS CONTRE l'ACTION des EAUX AÉRÉES.. 45
Considérations théoriques sur la protection des métaux au moyen des dépôts polarisants 45
Intervention des dépôts cathodiques dans le processus de la dépolarisation 46
Protection du fer et du duralumin par l'électrolyte. 47
Action des cations 47
Action de l'eau de mer.. 50
Action des anions 51
Cas des chromates et de l'acide chromique.. 52
Cas des phosphates.. 53
Protection par effet tampon.. 54
Autoprotection du fer et du duralumin dans les solutions salines aérées 54
Protection du fer par addition de chrome et de nickel.. 55
Protection du duralumin par addition de zinc ou de nickel.. 56
Conclusions.. 60
Bibliographie.. 61

Chapitre VI

Les ESSAIS MÉCANIQUES sur MÉTAUX CORRODÉS et les DIFFÉRENTS MODES d'ATTAQUE. 62
Attaque uniforme 62
Attaque locale par entailles.. 62
Sur l'effet entaille. 64
Retour des propriétés mécaniques des éprouvettes corrodées par polissage 65
Application des essais mécaniques à l'étude de la corrosion locale. .. 66
Corrosion locale du duralumin. 66
Corrosion intercristalline du duralumin.. 68
Conclusions.. 69
Bibliographie.. 69

CHAPITRE VII

SUR les ESSAIS ACCÉLÉRÉS de CORROSION du FER et des DURALUMINS dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES 70

Méthodes d'accélération de la corrosion du fer et du duralumin dans les solutions salines 70

Méthode d'activation de la corrosion à l'eau oxygénée. 71
Essai sous pression élevée d'oxygène.. 71
Essai d'immersions et émersions alternées. 72
Essai au brouillard salin 72
Essai par agitation du liquide.. 72
Essai de la ligne d'eau. 72

Procédés d'évaluation de la corrosion.. 73

Méthodes directes de caractérisation de la corrosion.. 73

Perte de poids 73
Propriétés mécaniques 75

Méthodes indirectes de caractérisation de la corrosion. 75

Essai par les piles galvaniques.. 75
Essai par les piles Evans.. 76

Essais de corrosion avec les solutions salines. — Remarques au sujet du réactif d'attaque 76

Variation de la teneur en ions hydrogène des solutions salines après corrosion.. 77

Interprétation des observations.. 78
A propos d'une eau de mer artificielle.. 78

Comparaison des essais accélérés de corrosion 78

Classement de la corrodabilité des duralumins au zinc et au nickel à l'eau de mer 78

Conclusions.. 81

Bibliographie.. 81

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. 82

PRÉFACE

C'est un fait généralement connu depuis quelques années que l'oxydation dans les eaux salines aérées de métaux tels que le fer et les duralumins est d'ordre purement électrochimique. Cette notion conduit à l'emploi d'alliages homogènes ou de métaux purs; mais, comme nous le verrons, le problème de la protection est plus compliqué, il peut se produire des couples provoquant la corrosion du métal et qui proviennent uniquement de la solution. Nous avons pensé qu'il était indispensable, si l'on voulait mieux connaître l'attaque électrochimique des métaux, d'étudier les couples qui la produisent.

On se rend compte rapidement que la dépolarisation par l'oxygène des cathodes de ces piles est le facteur principal qui règle leur débit. L'interprétation du phénomène de la dépolarisation a été grandement facilitée par la découverte de petites quantités d'eau oxygénée dans la liqueur qui baigne la cathode. D'autre part, nous avons eu l'idée d'étudier la corrosion sous forte pression au sein d'une liqueur saturée d'oxygène sous forte pression. Dans ces conditions, nous avons pu mettre nettement en évidence le phénomène découvert par U. R. Evans provoquant l'attaque des métaux par des différences de concentration en oxygène dans la liqueur.

Nos expériences nous ont montré que le débit d'une pile peut être considérablement abaissé par la présence de pellicules recouvrant les électrodes qui agissent soit sur la force électromotrice de la pile, soit sur sa résistance intérieure ou encore sur le processus de dépolarisation.

Il y a là un champ d'investigation très étendu pour l'étude de la protection des métaux. On peut imaginer des métaux, fers ou duralumins, contenant des impuretés, éléments capables de polariser les couples provoquant l'attaque du métal. Il suffit de choisir les additions qui n'altèrent pas ou ce qui est mieux peuvent améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

Les recherches que nous avons faites sur les mécanismes de corrosion nous ont tout naturellement conduit à l'étude des méthodes qui peuvent servir à repérer la corrodabilité des métaux et alliages. On cherche à accélérer le processus naturel de l'attaque, donc comme nous venons de l'expliquer à augmenter la vitesse de la réaction de dépolarisation soit par l'attaque sous pression élevée d'oxygène, soit par addition d'eau oxygénée, soit enfin par immersions et émersions alternées de l'échantillon dans la liqueur.

Nous avons constaté que les résultats ne sont nullement comparables. Ce que nous avons trouvé sur le mécanisme de dépolarisation explique du reste très bien les différences observées. Il faudra donc ne pas s'attendre à trouver une méthode unique de corrosion accélérée pour remplacer les essais de longue durée, en particulier l'attaque à l'eau de mer.

Lorsque l'échantillon est corrodé comment doit-on juger du degré d'altération ? Le constructeur évidemment demandera quelle sera la diminution des

qualités mécaniques. C'est ce que nous avons préconisé dans le cas des duralumins. La suite de nos recherches a justifié notre méthode. Outre la corrosion par piqûres qui diminue l'allongement, les duralumins sont sujets par attaque anodique à une corrosion intergranulaire qui fait baisser rapidement ses caractéristiques mécaniques.

Le plan adopté au cours de ce travail a été le suivant :

1° Historique.

2° Sur la dépolarisation des piles galvaniques et des piles Evans fonctionnant dans les solutions salines aérées.

3° Sur la polarisation par dépôt des piles galvaniques et des piles Evans.

4° Mécanisme physico-chimique de la corrosion du fer et des duralumins dans les solutions salines aérées.

5° Méthodes de protection du fer et du duralumin contre l'action des eaux aérées.

6° Les essais mécaniques sur métaux corrodés et les différents modes d'attaque.

7° Sur les essais accélérés de corrosion du fer et des duralumins dans les solutions salines aérées.

Nous prions M. G. CHAUDRON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille, de recevoir nos plus sincères remerciements et l'expression de notre plus vive gratitude pour nous avoir dirigé et conseillé au cours de ces recherches.

Nous tenons à remercier M. H. LE CHATELIER, membre de l'Institut, qui nous a fait le très grand honneur de présenter à l'Académie des Sciences plusieurs conclusions de ce travail.

Nous exprimerons notre profonde gratitude à M. J. de BERNE-LAGARDE, consul général de France, et M. R. WARNIER, professeur à la Faculté des Lettres de Zagreb, dont les recommandations nous ont valu une bourse du Ministère de l'Instruction Publique (Service des Œuvres Françaises à l'Etranger).

Nous avons pu mener à bien ces longues recherches grâce à l'aide matérielle que la Direction des Services Techniques de l'Aéronautique a bien voulu nous accorder. Nous exprimons toute notre reconnaissance à M. CAQUOT, directeur général des Services Techniques de l'Aéronautique, à M. l'Inspecteur général SEGUIN, directeur du Service des Recherches, et à M. l'Inspecteur général GRARD, président de la Commission d'étude de la corrosion.

Nous prions M. A. CHATELET, recteur de l'Académie de Lille, et M. A. MAIGE, doyen de la Faculté des Sciences de Lille, d'accepter nos remerciements sincères pour l'hospitalité qu'ils ont bien voulu nous accorder dans les laboratoires de l'Institut de Chimie de Lille.

Nous tenons encore à exprimer notre gratitude à nos anciens professeurs pour le vif intérêt qu'ils ont toujours témoigné pour ces travaux, en particulier M. F. HANAMAN, professeur de chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Zagreb.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Nous ne pouvons donner ici un exposé historique complet des phénomènes de corrosion en milieu humide, nous nous bornons à indiquer les principaux travaux qui ont conduit aux conceptions actuelles sur les phénomènes de corrosion du fer et des duralumins. Nous nous efforcerons dans le cours du texte de citer tous les auteurs qui ont poursuivi des recherches analogues aux nôtres.

ANCIENNES THÉORIES CHIMIQUES sur la FORMATION de la ROUILLE

Ce phénomène a été considéré pendant longtemps comme une réaction d'oxydation directe. Crum BROWN (1), CALVERT (2), FRIEND (3), pensaient que l'acide carbonique était indispensable pour la formation de la rouille qui se faisait suivant les réactions :

$$2\,Fe + O^2 + 2\,H^2O + 4\,CO^2 = 2\,(CO^3H)^2Fe$$

et

$$(HCO^3)^2Fe + O^2 = Fe^2O^3 + H^2O + 2\,CO^2.$$

La protection du fer par les alcalis et la chaux fixant le gaz carbonique semblait bien confirmer cette hypothèse.

Après les travaux de DUNSTAN, JOWETT et GOULDING (4), cette théorie fut abandonnée; on avait constaté que l'oxygène et l'eau suffisaient pour l'attaque du fer. TRAUBE (5) avait trouvé que de petites quantités d'eau oxygénée se formaient au cours de l'oxydation humide du zinc, plomb, ainsi que d'autres métaux. DUNSTAN et ses collaborateurs, quoique n'ayant pu mettre en évidence la présence de l'eau oxygénée sur le fer rouillé, admettaient qu'il s'en formait momentanément pendant le processus de corrosion; ils supposaient que la rouille du fer se produisait en deux stades, le premier donnant lieu à la formation d'eau oxygénée et d'oxyde ferreux :

$$Fe + H^2O + O^2 = FeO + H^2O^2.$$

Dans le second stade, l'eau oxygénée est utilisée pour l'oxydation directe du fer, le sel ferreux donnant par oxydation à l'air de la rouille, mais MOODY (6) avait fait remarquer que l'eau oxygénée pure n'attaquait pas du tout le fer. On ne peut donc pas envisager comme satisfaisantes les réactions chimiques précédentes.

Sur une THÉORIE COLLOIDALE de la FORMATION de la ROUILLE

On a souvent attribué aux précipités colloïdaux des propriétés particulières provoquant la corrosion des métaux. FRIEND (7) considère que le dépôt initial de rouille colloïdale est le facteur essentiel de la corrosion du fer.

D'autre part, on observe les mêmes effets avec les précipités cristallins déposés sur le fer, la lépidocrocite ou la goethite (Fe^2O^3, H^2O) (8).

La THÉORIE ÉLECTROCHIMIQUE

BECQUEREL (13) est le premier à avoir formulé la théorie de la corrosion par les couples locaux se formant à la surface des métaux impurs. A la même époque, THÉNARD, DAVY, MALLET (9, 10, 11) avaient pressenti l'analogie entre les phénomènes des piles voltaïques et l'oxydation des métaux en milieu humide; de la RIVE (12) démontrait que la dissolution du zinc dans les acides était provoquée par les impuretés créant de nombreux éléments de piles à la surface du métal. Dans le cas de l'attaque du fer, la théorie de l'élément local a été développée par WHITNEY et CUSHMAN (14, 15).

La théorie électrochimique telle qu'elle a été formulée par ces auteurs a rendu les plus grands services aux métallurgistes, mais ceux-ci croient trop souvent que cette théorie se borne au principe de la pile locale, en réalité, tous les progrès de l'électrochimie peuvent être utilisés dans les problèmes de corrosion; en particulier les phénomènes de surpotentiel d'hydrogène ou supplément de potentiel nécessaire pour obtenir le dégagement de l'hydrogène gazeux sur les cathodes ont une importance capitale dans les recherches que nous avons entreprises.

Sur le surpotentiel d'hydrogène.

Chaque fois qu'une anode émet un ion métallique bivalent par exemple, deux ions hydrogène se trouvent déchargés sur la cathode. En solution voisine de la neutralité, avec un métal tel que le fer ou un alliage comme le duralumin, l'hydrogène atomique reste adsorbé, la corrosion de l'anode s'arrête, car dans ces conditions le potentiel de la cathode chargé d'hydrogène est très voisin de celui de l'anode (16). Ce fait que l'hydrogène est adsorbé à la cathode a été déjà observé (17) au cours de l'électrolyse des solutions salines, les atomes d'hydrogène ne peuvent se dégager sous forme de bulles gazeuses d'hydrogène moléculaire que si l'on emploie un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre normal de l'électrode. Ce surpotentiel dépend de la nature et de l'état de surface du métal ainsi que de la solution. MEUNIER (18), puis plus récemment P. SEDERHOLM et C. BENEDICKS ont montré l'influence du rayon de courbure sur le surpotentiel (19).

D'autre part, le retard au dégagement d'hydrogène a été expliqué par la lenteur de la réaction :

$$H + H = H^2.$$

Cette réaction se trouverait d'autant mieux catalysée par les métaux que leur surpotentiel est moins élevé (20). VOLMER et ERDEY-GRUZ admettent les réactions suivantes pour la recombinaison de l'H atomique en H moléculaire :

$$H^+ + e = H$$
$$H^+ + H = H^{2+}$$
$$H^{2+} + e = H^2$$

dont certaines s'effectueraient très lentement (21).

La dépolarisation des piles par l'oxygène.

C'est BECQUEREL (25) qui a parlé le premier de la dépolarisation par l'oxygène; la pile Féry est une application de ce principe (22). On n'a jamais précisé le processus chimique de cette réaction à la cathode.

Théorie de la corrosion des métaux de M. U. R. Evans.

En partant de la théorie des couples galvaniques, on arrivait à la conclusion qu'un métal pur et homogène ne devait pas s'attaquer, puisqu'il n'y avait pas de couples à sa surface. LAMBERT (23) avait préparé des métaux très purs (Zn et Fe) qui résistaient à l'action des acides conformément à cette théorie. Mais on constata bientôt qu'ils s'oxydaient aussi bien que des métaux hétérogènes. M. U. R. EVANS (24) a formulé une théorie qui tient compte de ce nouveau facteur. Il a montré que des forces électromotrices s'établissent entre deux électrodes constituées par le même métal si l'une d'entre elles est aérée (dépolarisation dissymétrique). L'électrode aérée fonctionne comme cathode, l'autre comme anode. En résumé : la répartition non uniforme de l'oxygène dissous dans une solution est un facteur de corrosion indépendant de la nature du métal. Cette théorie explique de nombreux phénomènes de corrosion, en particulier l'attaque développée aux endroits peu ou pas aérés, comme l'attaque par les gouttes, la corrosion au-dessous de la ligne d'eau, l'attaque par points dans les cavités ou porosités du métal, l'attaque sous les dépôts d'oxydes, etc.

Bibliographie

(1) Crum BROWN, *J. Iron Institute* (1888), ii, 129.

(2) F. C. CALVERT, *Chem. News*, 23, 98 (1871).

(3) J. A. N. FRIEND, *J. Iron Institute* (1908), 77, ii, 5.

(4) W. K. DUNSTAN, JOWETT, GOULDING, *Trans. Chem. Soc.* (1905), 87, 1.548.

(5) M. TRAUBE, *Ber.* (1882), 15, 2.441.

(6) G. T. MOODY, *Trans. Chem. Soc.* (1906), 89, 729.

(7) J. A. N. FRIEND, *Trans. Chem. Soc.* (1921), 119, 932.

(8) A. GIRARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim.* (1931), n° 11, séance du 17-4 (1.931).

(9) THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.* (1830), 2, 43, 425.

(10) H. DAVY, *Phil. Trans.* (1824), 151, 842 et (1825) ,328.

(11) R. MALLET, *Brit. Assoc. Rep.* (1838), 7, 253 (8e meeting).

(12) De la RIVE, *Ann. Chim. Phys.* (1819), 11, 40.

(13) A. C. BECQUEREL, *Mém. Acad. Sci.* 35, p. 1 (12), (1866).

(14) W. R. WHITNEY, *J. Amer. Chem. Soc.* (1903), 25, 394.

(15) A. S. CUSHMAN, *U. S. Dept. Agr.* (Office of Public Roads), Bull. 30 (1907).

(16) U. R. EVANS, BANNISTER et BRITTON, *Proc. R. Soc.*, A. vol. 131 (1931).

(17) CASPARI, *Zt. Phys. Chem.* (1889), t. 30, 89.

(18) MEUNIER, *J. Chim. Phys.* (1925), 22, 595.

(19) P. SEDERHOLM et C. BENEDICKS, *Zt. Elektroch.* (1932), 38, 77.

(20) K. BONNHOEFER, *Zt. Phys. Chem.* (1924), 113, 199.

(21) ERDEY-CRUZ et VOLMER, *Zt. Phys. Chem.* (1930), 150, 203.

(22) FÉRY, *Ann. Postes, Télégr., Téléph.* (1919), p. 654.

(23) J. LAMBERT, *J. Chem. Soc.* (1912), 101, 2.070.

(24) U. R. EVANS, *Trans. Farad. Soc.* (1922), 18, 1.
(1923), 19, 201.
(1924), 19, 789.

J. Inst. Met. (1923), 30, 239.
(1925), 33, 27.

(25) BECQUEREL, *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. XVI (1829), p. 5.

CHAPITRE II

Sur la DÉPOLARISATION des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS FONCTIONNANT dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

Dans l'exposé précédent nous avons cité les travaux montrant que l'oxydation électrochimique des métaux dans les solutions salines était dûe à deux sortes de couples :

1° Des couples galvaniques (ou bimétalliques) provenant des hétérogénéités physiques et chimiques du métal.

2° Des couples créés par les différences de concentration en oxygène de la solution (ou couples Evans).

Ce serait se faire une idée inexacte que de penser qu'il n'y a pas d'autres causes créant des forces électromotrices de corrosion, mais nous pensons que les deux sortes de piles que nous venons de mentionner sont de beaucoup celles que l'on rencontre le plus souvent et qui jouent le rôle le plus important.

ÉTUDE des PILES GALVANIQUES (OU BIMÉTALLIQUES)

On a cherché à réaliser des couples reconstituant en plus grand les piles microscopiques que l'on trouve à la surface des métaux se corrodant (1,2) dont l'étude est si difficile, voire même impossible.

Nous avons choisi le couple zinc-cuivre, puis fer-charbon dont l'étude pouvait être utile pour la corrosion des fontes, le couple aluminium-cuivre que l'on rencontre dans les duralumins. Ces couples à la surface des métaux sont court-circuités sur des résistances infimes ou presque nulles, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions en faisant débiter nos grands éléments de pile sur des résistances faibles, de 1 à 4 ohms.

Influence du rapport des surfaces des électrodes sur le débit

Nous avons étudié les variations du débit d'une pile zinc-cuivre en fonction du rapport des surfaces des électrodes. On employait une cathode

d'environ 15 cm² de surface (v. la *fig.* 1 *b*), l'anode étant constituée par un fil de zinc de 3 mm. de diamètre, on en faisait varier la surface active en appliquant un enduit isolant (v. *fig.* 1 *a*). Comme électrolyte, on a utilisé une solution de chlorure de sodium très pur. L'aération de la pile était réalisée par agitation rapide du liquide à l'air, donc on avait environ 0,2 kg. d'oxygène. Les électrodes doivent avoir des surfaces propres, dépolies au papier émeri 000 et dégraissées à l'alcool à 95°; on les fixe avec de la picéine dans les tubulures du chapeau rodé C d'un appareil en verre (v. *fig.* 2). On mesurait le débit

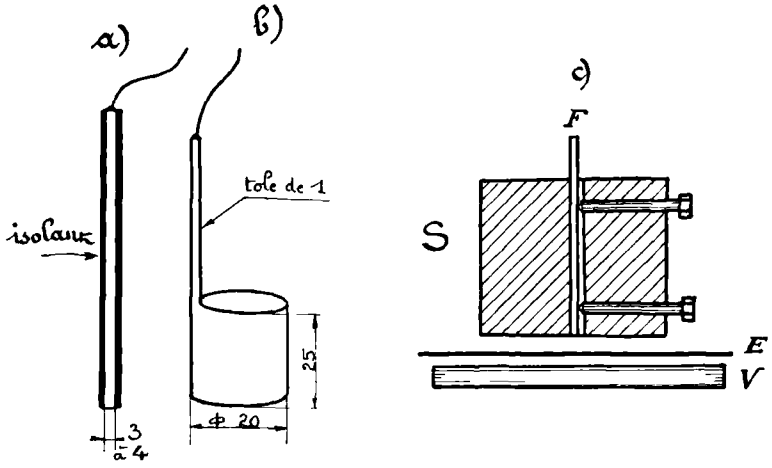


Fig. 1. — Électrodes des piles galvaniques et préparation de la surface anodique

avec un milliampèremètre de 0,93 ohm de résistance, la lecture se faisant à 0,2 m. a. près; pour les mesures des courants inférieurs à 1 milliamp. on se servait d'un milliampèremètre enregistreur à pivots de 3.654 ohms de résistance, la lecture se faisant à 0,02 m. a. près.

Le tableau I groupe les chiffres indiquant les variations du débit en fonction du rapport des surfaces des électrodes. Nous voyons sur ce tableau que si nous diminuons la surface de l'anode dans le rapport de 1 à 300 le débit de la pile décroît seulement de 75 %. On a donc intérêt pour obtenir un meilleur rendement de l'anode à avoir le rapport des surfaces cathode sur anode très grand, on ne peut toutefois descendre au-dessous d'une certaine section de l'anode, car il est nécessaire de la connaître exactement (1).

Il est important de constater que le débit d'une pile ayant un rapport d'environ 200 ne dépend plus sensiblement des petites variations dans l'agitation de la solution aérée, c'est-à-dire qu'elle se dépolarise facilement, grâce à une grande surface cathodique.

---

(1) On prépare une anode de surface constante en polissant la section du fil (F) servant d'anode sur du papier émeri (E) 000 au moyen d'un serre-fil (S) de gros diamètre (voir fig. 1).

TABLEAU 1

Variation du débit d'une pile galvanique en fonction de la surface de l'anode pour une surface cathodique constante

Pression : 1 atm. air.
Température : 18-20°C.

Résistance totale extérieure : 1 ohm.
Pile : Zinc, Cuivre.
Electrolyte : NaCl n/2.
Aération : par agitation rapide.

Surface de la cathode 15 cm²

Surface de l'anode en cm²	Débit de la pile en milliampère	Débit en milliampère par mm² de l'anode	Rapport des surfaces des électrodes $\frac{\text{Surface cathodique}}{\text{Surface anodique}}$
3,0	21	0,07	5
1,5	17,5	0,12	10
0,5	12,5	0,25	30
0,2	10	0,50	75
0,12	9	0,75	125
0,08	7,5	0,94	188
0,01	5,5	5,50	1500

Enfin, fait très important pour la corrosion des métaux, une petite anode peut provoquer une corrosion profonde très importante, si elle fonctionne en liaison avec une grande surface cathodique bien aérée (v. chap. IV, p. 33).

VARIATION du DÉBIT en FONCTION de la PRESSION d'OXYGÈNE AU-DESSUS de la SOLUTION

Comme nous l'avons vu précédemment, la dépolarisation par l'oxygène est relativement difficile, ce processus exige des surfaces cathodiques très grandes, on peut penser que l'on augmente le débit en opérant sous forte concentration en oxygène.

On a effectué ces essais avec un petit dispositif en verre comportant un tube à essai fermé par un chapeau rodé avec deux tubulures t^1, t^2 (*fig.* 2) dans lesquelles on fixe les électrodes au moyen de picéine. Ce dispositif est relié par un raccord simple en caoutchouc à un robinet (R) à trois voies qui communique d'une part avec une pompe à vide et d'autre part avec un manomètre (v. *fig.* 3).

On introduit dans le tube à essai 25 ccm. d'une solution saline de manière à immerger complètement les électrodes. On dégaze ensuite le liquide en établissant un vide de 10-12 mm. (tension de la vapeur d'eau), puis on fait arriver de l'oxygène par le robinet R que l'on ferme dès que l'on atteint la pression voulue d'oxygène et on sature rapidement la solution en agitant le tube à essai.

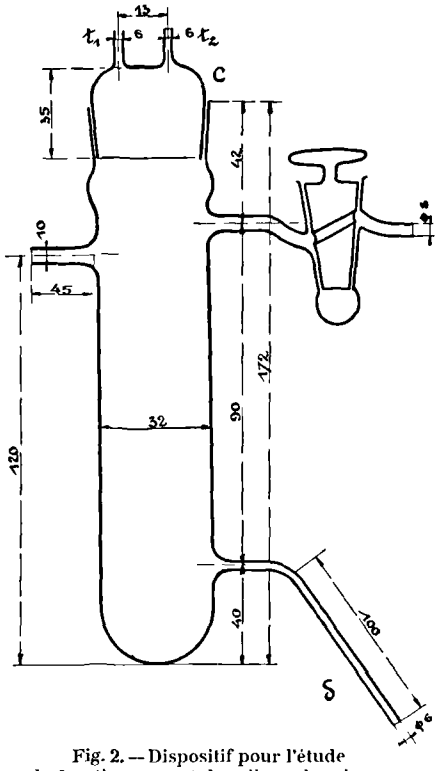


Fig. 2. — Dispositif pour l'étude du fonctionnement des piles galvaniques dans les solutions

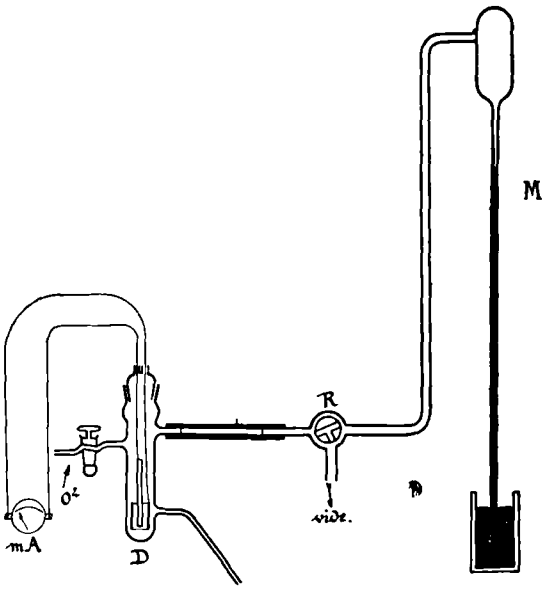


Fig. 3. — Schéma des appareils employés pour la mesure du debit de piles galvaniques en fonction de la teneur en oxygène

On trace les courbes de pression d'O^2-débit (v. la *fig.* 4), le graphique indique un maximum à 1 kg. d'O^2 dans le cas de la pile Zn-Cu, Na Cl.

Nous voulions savoir si l'on obtient les mêmes maxima en faisant les mesures sous plus forte pression d'O^2. Nous avons placé à cet effet la pile dans une bombe Mahler, ses deux électrodes étant soudées à celles du chapeau de la bombe (*fig.* 6). On déplace la bombe à la main de manière à agiter l'électrolyte. Nous avons constaté que le maximum d'une pile type (Zn-Cu, Na Cl) ne varie pas de 1 à 35 kg. d'O^2. Mais à cette dernière pression, il n'est plus nécessaire d'agiter pour maintenir le débit maximum, par contre si l'on néglige cette précaution à 1 kg. d'O^2, il diminue rapidement pour se fixer à une valeur assez basse de quelques milliampères. Cela prouve que la diffusion de l'oxygène est bien plus rapide sous 30 kg. qu'à 1 kg. de pression.

Si nous changeons le rapport des surfaces des électrodes, par exemple en

employant une anode plus grande, les courants sont, bien entendu, plus forts à pression élevée qu'à 1 kg. d'O^2, ainsi une anode de 3 cm^2 donne à

1 kg. d'O^2 20 m.a.
15 » » 50 »
25 » » 60 »

Le maximum de débit dépend donc du rapport des surfaces des électrodes du couple et de la pression d'oxygène.

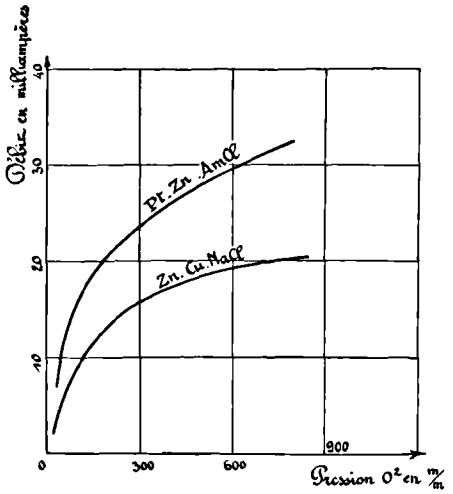


Fig. 4. — Débit des piles galvaniques en fonction de la teneur en oxygène dans les solutions de NaCl et de NH^4Cl n/2

Dépolarisation par agitation de la solution.

Le régime d'une pile est lié à la concentration en dépolarisant. Pour maintenir un débit constant, il est donc nécessaire de renouveler l'oxygène, on y arrive : *a*) par diffusion simple; *b*) par des courants de convection, et *c*) par agitation.

C'est, bien entendu (1), par agitation que la diffusion de l'oxygène peut se faire le plus rapidement. Certains auteurs ont pensé que, seule, elle pouvait déjà produire un effet de dépolarisation purement physique. Nous avons voulu nous rendre compte de ce fait, mais nous n'avons pas pu le vérifier (3). Nous avons cherché à séparer les effets dûs d'une part à l'oxygène et d'autre part à l'action du mouvement. A cette fin, nous avons placé une pile type Zn-Cu

(1) La diffusion sous l'action de la pression exercée par l'oxygène sur la solution est très lente. Suivant KROGH (4), 0,34 ccm d^4O^2 diffusent à travers une lamelle de liquide de 0,001 mm. d'épaisseur par minute, si la différence de pression est de 1 kg. entre les deux faces de cette lamelle de liquide (à 0°C et à 760 mm. de pression).

M. ADENEY et ses élèves (5,6) ont trouvé que la diffusion de l'O^2 était facilitée par les courants de convection. Une nappe de liquide s'évapore à la ligne d'eau, ce qui entraîne une augmentation de la densité à cet endroit, elle tend à diffuser vers les couches de densité plus faible, tout en y entraînant de l'oxygène. Le liquide moins aéré, mais plus léger remonte à la surface et le cycle recommence.

(Na Cl) dans une bombe que nous chargions à 25 kg. d'O^2. Le débit se fixait à 20-21 m. a. sans et avec agitation. Ensuite on diminuait la pression d'O^2 jusqu'à une atmosphère et faisait un vide de 10-12 mm. de tension de vapeur d'eau dans l'appareil. Dans ces conditions, le débit diminuait et ne remontait plus même si on agitait la bombe, un palier de 1,5-2 m. a. s'établissait qui ne changeait plus. Nous voyons qu'une légère dépolarisation se maintient malgré l'absence d'oxygène, il y a donc un courant résiduel; d'autre part le mouvement rapide du liquide ne provoque pas de dépolarisation mécanique.

REMARQUE. — On constate qu'en employant une cathode ayant un surpotentiel négligeable (platine noirci) le courant résiduel devient considérable, des bulles d'hydrogène sont visibles sur la cathode, l'agitation sans oxygène n'a aucun effet appréciable.

MISE au POINT d'une PILE EVANS

On n'avait jamais encore fait une étude quantitative de ces couples parce qu'on ne savait pas obtenir des électrodes fonctionnant uniquement comme cathode ou comme anode. En effet, si on opère sans précaution, il se forme des couples parasites sur les électrodes, en particulier la cathode rouille.

Ce sont des observations faites lors de nos études qualitatives sur le phénomène Evans sous pression élevée d'O^2 qui nous ont suggéré les précautions à prendre. Dans une expérience de corrosion d'une plaquette de fer placée dans un tube à essai, dans une solution de chlorure d'ammonium (v. *fig.* 15 *c*), nous avons observé des compartiments cathodiques et anodiques extrêmement nets. Cette séparation est provoquée par la légèreté relative de la solution ammoniacale qui se forme à la cathode. Nous avons donc pensé qu'il fallait tout d'abord s'efforcer de séparer aussi nettement que possible les deux électrodes (7). D'autre part, la netteté du phénomène sous pression élevée d'O^2 montre qu'il est nécessaire d'amorcer rapidement la pile.

Nous avons réalisé un dispositif de pile Evans qui fonctionne parfaitement en prenant certaines précautions (1). On sépare les deux compartiments au moyen d'un diaphragme en terre poreuse serti dans un anneau de caoutchouc (v. *fig.* 5, D). On opère avec une cathode en fer sous forme de disque de 18 mm. de diamètre, percée d'un trou de 4-5 mm. de diamètre. L'oxygène arrive à la face supérieure de ce disque qui fonctionne alors comme cathode ou électrode à oxygène; pour empêcher la formation de couples parasites, sa face

---

(1) La cathode rouille parfois si l'arrivée de l'air n'est pas bien réglée par formation de couples secondaires. Il faut prendre soin que les bulles d'air ne se dégagent pas sur un endroit particulier de la cathode. A cet effet, nous avons disposé une poche latérale (fig. 5, *r*) au tube à essai dans laquelle se dégagent les bulles d'air par le tube T. On réalise ainsi une aération uniforme de la cathode.

Le poli du fer a une influence marquée au début du fonctionnement de la pile Evans. Une cathode bien polie ne rouille pas aussi facilement qu'une cathode grossièrement dépolie au papier émeri 0. Avec deux electrodes polies au papier potée le régime de la pile s'établit beaucoup plus lentement (retard de plusieurs heures) qu'avec des électrodes dépolies au papier émeri 000.

inférieure est isolée de la solution par un enduit. L'anode est constituée par une plaquette de fer de 10 × 20 mm. de surface, placée à 20 mm. de distance de la cathode. Les fils amenant le courant de la pile au milliampèremètre sont soudés aux électrodes et les soudures soigneusement isolées de la solution.

Les électrodes sont dépolies au papier émeri 000, bien nettoyées avec un chiffon imbibé d'alcool et essuyées ensuite à sec.

L'appareil en verre employé pour les essais à la pression atmosphérique est reproduit sur la *figure* 5. La cathode est disposée horizontalement grâce à une ouverture *r* prévue à mi-hauteur du tube. L'anode est montée verticalement dans un chapeau rodé C qui se trouve à la partie inférieure. Ces électrodes sont fixées au verre avec de la picéine. Un siphon S soudé latéralement au tube permet la mesure des potentiels de dissolution des électrodes par comparaison avec une électrode au calomel. On aspire l'air par une trompe à eau branchée sur le départ latéral de l'appareil, l'air se dégage par un tube effilé et incurvé T dans le renflement *r* où on introduit la cathode.

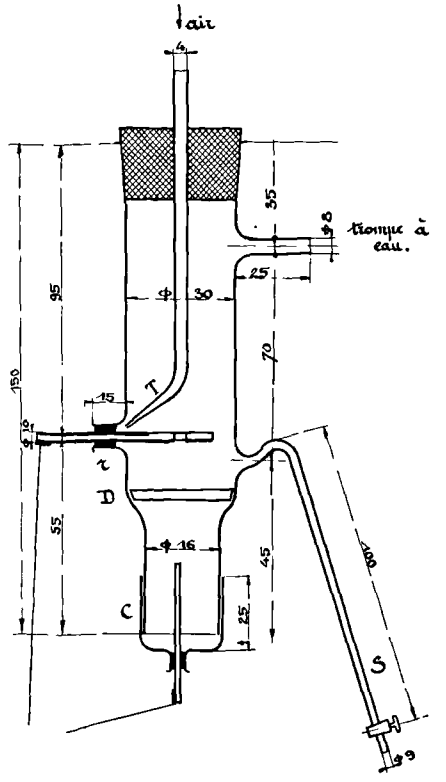


Fig. 5. — Dispositif pour l'étude de piles Evans

Amorçage de la pile Evans.

On dispose de trois procédés pour amorcer une pile Evans :

1° Par barbotage d'air à la cathode (dans les essais à pression atmosphérique).

2° Par addition d'eau oxygénée à la cathode.

3° Sous pression élevée d'oxygène.

1° Dès que l'oxygène se dégage sur la cathode, la pile indique immédiatement. en circuit ouvert, une différence de potentiel de 0,15-0,20 volt; au bout de 10 à 12 heures de fonctionnement, elle atteint généralement 0,3-0,36 volt, parfois 0,4 volt. Le débit initial qui était de 0,10-0,20 m. a. croît également et se fixe vers 0,35 à 0,40 m. a. au bout de 5-6 heures (fer armco et Na Cl).

On peut constituer cette pile plus rapidement en prenant une anode ayant déjà fonctionné pendant plusieurs heures. En effet, une anode fraîche ne débite pas toujours bien. ce n'est qu'après plusieurs heures de fonctionnement de la pile qu'elle devient plus active, on dit qu'elle est « formée ». On peut attribuer

cette particularité à la présence d'une pellicule invisible d'oxyde recouvrant le fer. Celle-ci a d'ailleurs été isolée par M. U. R. Evans (8). Quand cette pellicule se trouve détruite, le fer émet plus rapidement des ions ferreux et le débit augmente. Avec une anode formée, la pile atteint plus facilement la force électromotrice de 0,4 v. Si l'on emploie une anode déjà formée et séchée à l'air, on observe d'abord, un courant faible de 0,05 m. a., mais le débit normal de 0,4 m. a. se rétablit au bout d'un temps relativement court (15-30 minutes). Cet état actif de l'anode, qui est très tenace, est un fait important à retenir, il apparaît souvent dans les phénomènes de corrosion (v. chap. IV, p. 33 .

2° Si la pile ne s'amorce pas assez vite, on accélère sa formation en ajoutant au compartiment cathodique quelques gouttes d'une solution d'eau oxygénée à 1 %. On constate alors que le débit augmente instantanément jusqu'à 1 m. a. pour se fixer, après la disparition de l'H^2O^2, à la valeur normale de 0,4 m. a. (barbotage d'air .

3° A la pression atmosphérique, le renouvellement de l'oxygène par diffusion simple se faisant trop lentement, on ne pourrait pas amorcer la pile assez rapidement pour obtenir des résultats réguliers. Par contre, la diffusion est très rapide sous plusieurs kg. de pression d'O^2, aussi la pile se forme-t-elle rapidement au bout de quelques heures et on observe alors des forces électromotrices de 0,4-0,5 v. (au Na Cl ou Cl NH^4); les débits varient avec la pression d'O^2. A une pression donnée sans agitation du liquide autour de la cathode, le débit varie suivant la hauteur du liquide recouvrant cette électrode. Par exemple si la cathode est mouillée et affleure à la ligne d'eau, le débit est environ de 0,2 m. a. (à 1 kg. d'O^2), s'il y a quelques millimètres de liquide au-dessus de la cathode il tombe à 0,03 m. a. Il en résulte que la formation et le débit de la pile dépendent de la vitesse du renouvellement de l'oxygène. Nous reviendrons encore sur ces phénomènes au chapitre IV, p. 35 et 37 (corrosion par les gouttes).

Influence du rapport des surfaces des électrodes sur le débit de la pile Evans.

Le débit des piles Evans est fonction du rapport des surfaces de leurs électrodes.

Si la surface cathode augmente, le débit croît aussi dans une certaine mesure (v. tableau 2 A), toutefois les forces électromotrices étant beaucoup plus faibles que dans le cas des piles galvaniques, l'émission anodique est aussi moins rapide, des cathodes de plus petites dimensions suffiront pour la dépolarisation.

Si la surface anodique diminue, le débit décroît, mais le débit calculé par unité de surface augmente comme dans le cas des piles galvaniques (v. tableau 2 B).

Pour l'essai type nous avons choisi des électrodes dont les dimensions (v. p. 6) sont adaptées à celles de l'instrument de mesure.

TABLEAU 2

Variations du débit de la pile Evans en fonction de la surface des électrodes

Electrolyte : NaCl n/2. Essai à la pression atmosphérique
Température : 18-20°C. avec barbotage d'air à la cathode.

A/ Influence de la surface cathodique
Surface de l'anode = 6 cm²

Surface de la cathode en cm²	Débit de la pile en milliampères
1,5	0,4
3	0,6
5	0,7

B/ Influence de la surface anodique
Surface de la cathode = 1,5 cm²

Surface de l'anode en cm²	Débit de la pile en milliampères	Débit en milliampères par mm² de l'anode
11	0,40	0,036
6	0,40	0,067
2,6	0,35	0,14
0,5	0,30	0,6
0,08	0,20	2,5

VARIATIONS du DÉBIT de la PILE EVANS en FONCTION de la TENEUR en OXYGÈNE d'une SOLUTION de NaCl

Nous avons étudié la relation entre les variations de la pression d'oxygène au-dessus d'une solution saline et le débit d'une pile Evans en fer.

Le montage de ces essais est illustré par la *figure* 6, les électrodes C et A étaient soudées à celles de la bombe Mahler et le tube à essai bouché à son extrémité inférieure avec de la picéine. On chargeait la bombe avec de l'oxygène sous des pressions variant de 1 à 30 atmosphères, puis on faisait décroître la pression de 30 à 1 at. O^2. Pour chaque pression donnée, le débit restait constant pendant plusieurs heures; on obtient les mêmes valeurs en faisant l'expérience dans les deux sens; il faut une heure ou deux pour arriver au chiffre constant.

La courbe débit-pression présente un maximum à 25 kg. O^2 (v. *fig.* 7).

Influence de la teneur en ions hydrogène d'une solution saline sur le fonctionnement d'une pile Evans.

Le Ph des solutions joue un rôle important sur le fonctionnement de la pile Evans. En solution acide, Ph = 3, la pile donne au début de l'expérience la moitié du débit normal (0,2 m. a.) puis il diminue, au bout de 15 heures il est seulement de 0,05 m. a., il se forme des piles secondaires sur la cathode et celle-ci rouille. Ceci montre néanmoins que l'aération dissymétrique ou effet Evans est un facteur de corrosion en solution acide qui se superpose à l'attaque

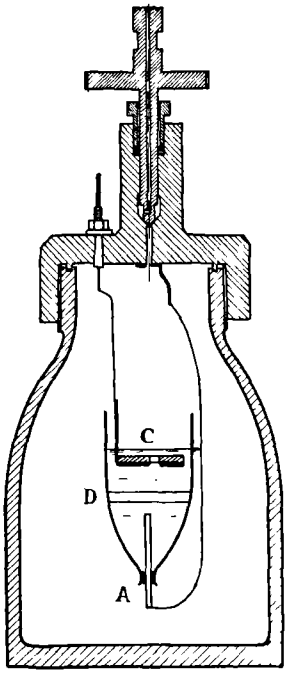


Fig. 6. — Montage d'une pile Evans dans une bombe Mahler

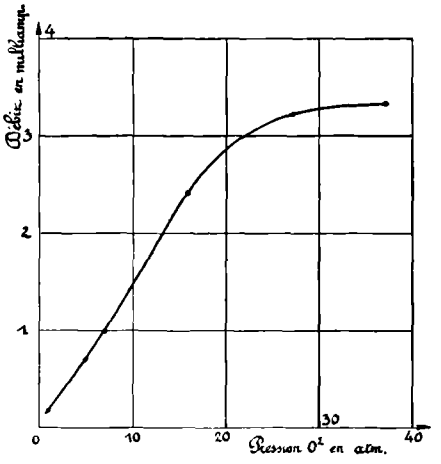


Fig. 7
Variation du débit d'une pile Evans au fer,
en fonction de la teneur en oxygène dans une solution de Na Cl.

normale avec dégagement d'hydrogène. En solution basique la pile débite très peu, mais elle se forme peu à peu, en effet, la solution basique gêne la formation des compartiments autour des électrodes, mais comme l'attaque de l'anode produit du sel ferreux qui neutralise la base du compartiment anodique, la pile se reforme.

Sur la force électromotrice de la pile Evans.

La pile Evans se polarise rapidement en circuit fermé à la pression atmosphérique, en effet, il faut laisser la pile en circuit ouvert pendant 10 à 20 minutes pour faire une mesure correcte de la force électromotrice qui reste constante à partir de ce moment. Au contraire, sous pression élevée d'oxygène, on trouve rapidement la valeur définitive de la f. é. m., par exemple une pile au NH^4Cl donne sous 15 kg. d'O^2 0,49 à 0,5 v. et charge les plateaux de l'électromètre en quelques minutes. En faisant tomber la pression jusqu'à 1 kg. d'O^2,

il faut charger les plateaux pendant 15 à 20 minutes pour atteindre 0,4 v. seulement, ce qui indiquerait que la pression influe dans une certaine mesure ou ce qui est plus probable que la dépolarisation n'est pas complète à la pression atmosphérique.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES et CONCLUSIONS

On peut dire que toutes les piles galvaniques ainsi que les piles Evans que nous avons étudié fonctionnent grâce à l'arrivée de l'oxygène sur la cathode.

En effet, le fonctionnement de la pile entraîne la formation d'une gaine d'hydrogène autour de la cathode d'où égalisation des potentiels des électrodes (9). Ce phénomène est encore mal connu. Pour certains, il s'agit uniquement d'une concentration en ions plus élevée autour de la cathode (10), on s'expliquerait mal ainsi l'action de l'oxygène. Pour d'autres, il s'agit de molécules d'hydrogène enrobant l'électrode, dans ce cas l'agitation du liquide suffirait pour la dépolarisation. Or, nous avons mis en évidence l'inexactitude de ce fait. Nous pensons qu'il est plus probable d'admettre que l'électrode polarisée est recouverte d'hydrogène atomique adsorbé, ce qui explique le rôle du surpotentiel dans la corrosion des métaux, l'action de l'oxygène et la formation de l'eau oxygénée; comme nous le verrons plus loin, aux cathodes, car l'hydrogène actif (atomique) donne de l'eau oxygénée avec l'O^2. Nous exposerons plus loin les conséquences de ces observations.

Bibliographie.

(1) DUFFEK, *Korr. Met.*, t. 2, p. 149 et 183.

(2) TOEDT, *Zt. Elektrochem.* (1928), 34, p. 586 et 851.

(3) HERZOG, *II^e Congrès de Chimie Industrielle*, Paris (1931), p. 351.

(4) J. KROGH, *J. Physiology*, (1919), 52, 321.

(5) ADENEY et BECKER, *Phil. Mag.* (1921, 42, 87.

(6) ADENEY, *Phil. Mag.* (1923), 45, 87.

(7) E. HERZOG et G. CHAUDRON, *Compt. Rend.* (1931), t. 192, p. 837.

(8) U. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* (1927), p. 1.029.
Nature, 126, p. 130.

(9) U. R. EVANS, BANNISTER et BRITTON, *Proc. R. Soc.*, A vol. 131 (1931).

(10) WIEDEBURG, v. COPPER W. R., *Les piles primaires* (1916, p. 38, et Ch. FÉRY, *Piles et accus*, p. 41 (éd. Baillière, 1925).

CHAPITRE III

La POLARISATION par DÉPOT des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS

Dans ce qui précède, nous avons décrit nos expériences sur la dépolarisation des piles; nous envisagerons dans ce chapitre les différents moyens qui permettent de réduire le débit malgré la présence d'oxygène dans l'électrolyte. L'idée de cette étude nous a été suggérée au cours de nos essais de corrosion sous pression élevée d'oxygène; en effet, nous avions constaté des effets de protection très nets dûs à de faibles additions de sels de métaux lourds à la liqueur d'attaque. Nous avons étudié ici d'une façon systématique le fonctionnement des piles dans ces solutions protectrices.

Technique expérimentale.

On opère avec les piles décrites précédemment. Tout d'abord on établit des courbes de débit en fonction du temps pouvant servir de comparaison en utilisant comme électrolyte des chlorures alcalins purs; ensuite, on répète l'expérience avec une solution de chlorure alcalin additionnée du sel dont on cherche à connaître l'action. On suit l'évolution des débits et des potentiels de dissolution pendant le fonctionnement des piles (1).

EFFETS de POLARISATION des PILES GALVANIQUES PRODUITS par les CATIONS

Au cours du fonctionnement des piles, certains cations se déposent sur les cathodes en formant des pellicules visibles d'oxydes. L'effet polarisant persiste même en l'absence des sels protecteurs solubles, tant que les dépôts restent adhérents les piles ne débitent qu'au vingtième ou au dixième des valeurs en régime normal, bien que l'aération reste toujours la même et malgré l'état

(1) Nous avons mesuré les forces électromotrices (les p_H et les potentiels d'électrodes) des piles, soit avec la méthode d'opposition, soit avec un électromètre à quadrants de P. CURIE en montage hétérostatique. Cet appareil permet la mesure des potentiels d'électrodes en circuit fermé.

actif de l'anode. Si l'on enlève le dépôt de la cathode, le débit remonte rapidement aux valeurs initiales.

Si la formation des dépôts est impossible, par suite de leur solubilité dans la solution ou de leur mauvaise adhérence à la cathode, il n'y a pas de

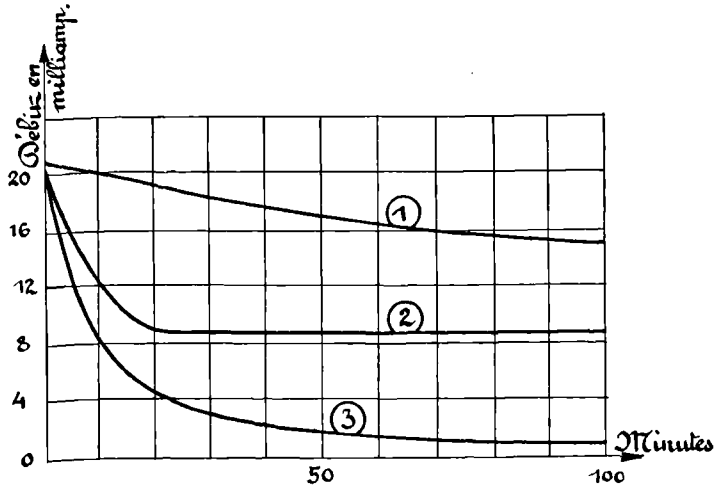


Fig. 8. — Courbes de polarisation de piles galvaniques par les cations (dépolarisant : O^2)

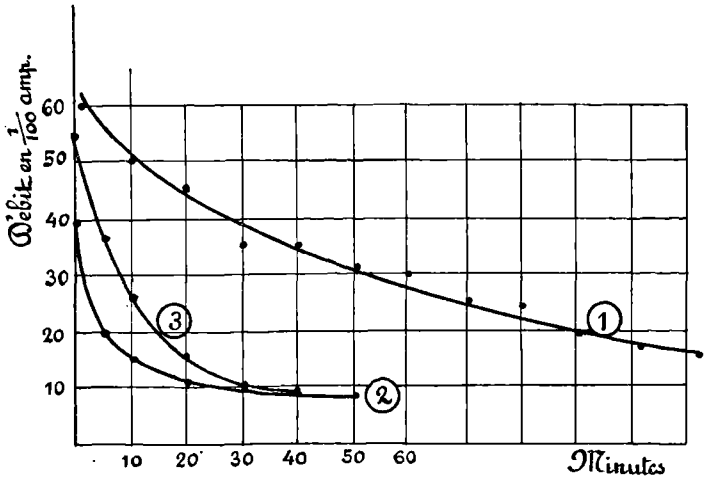


Fig. 9. — Courbes de polarisation de piles galvaniques par les cations (dépolarisant : H^2O^2)

polarisation, par exemple, la cathode en carbone de la pile Fe-C ne se recouvre pas d'oxyde de manganèse, de nickel, de magnésium, aussi fonctionne-t-elle normalement dans une solution de Na Cl additionnée de ces sels. Dans le cas des piles Al-C et Zn-C, le chlorure de magnésium en mélange avec le chlorure

d'ammonium est sans effet, alors qu'il les polarise lorsqu'il est seul ou mélangé de chlorure de sodium (les dépôts d'hydrates de Mg, Ni, Zn, Mn sont, en effet, solubles dans le chlorure d'ammonium).

Sur la *figure* 8, on représente ces effets de polarisation obtenus avec une pile zinc-cuivre, dont la cathode se recouvre d'oxyde de plomb (courbe 2) ou d'oxyde de nickel (courbe 3); on peut remarquer l'effet plus complet de l'oxyde de nickel. Sur le tableau 3 nous avons résumé une partie de nos expériences sur les piles Cu-Al, Fe-C et Fe-Cu, on peut voir que les potentiels des électrodes en circuit ouvert ne sont pas sensiblement modifiés par l'addition protectrice pourtant les débits n'atteignent généralement que le dixième des chiffres en régime normal.

TABLEAU 3

Polarisation des piles galvaniques par les cations

Mesures faites par rapport à une électrode décinormale au calomel à 18-21°C.
Electrolyte : NaCl n/2.
Dépolarisation : par barbotage d'air à la cathode.

PILE	ADDITION de	POTENTIEL DE LA CATHODE		POTENTIEL DE L'ANODE		DÉBIT DE LA PILE	
		active	polarisée	active	polarisée	active	polarisée
		en volt	en volt	en volt	en volt	en milliamp.	en milliamp.
Cu-Al	$MnSO^4$ à 0,5 %	0,28-0,29	0,3		0,84	4-4,5	0,3
	$NiSO^4$			0,88	0,77		0,4
	$ZnSO^4$				0,85		0,3
	$MgSO^4$				0,86		0,3
Fe-C	$ZnSO^4$	0,25-0,26	0,26	0,66	0,65	2,5	0,4
Fe-Cu	$ZnSO^4$	0,32	0,33	0,66	0,60	1,0	0,2

Remarque sur le dépolarisant. — Nous avons répété les mêmes expériences en employant l'eau oxygénée ajoutée à l'électrolyte. A titre d'exemple, nous indiquons les résultats représentés sur la *figure* 9, la courbe 1 indique la marche de la pile sans polarisant, on observe une diminution du débit qui est due à la disparition de l'H^2O^2. Sur les courbes 2 et 3 la polarisation se produit sur les cathodes par dépôt d'oxyde de manganèse et d'oxyde de nickel. On observe que l'oxyde de manganèse agit énergiquement, le phénomène est assez complexe, on constate en particulier une décomposition catalytique de l'eau oxygénée. Nous allons discuter plus loin les différents effets possibles de ces pellicules polarisantes.

EFFETS de POLARISATION des PILES GALVANIQUES PRODUITS par les ANIONS

Certains anions forment des pellicules polarisantes sur les anodes des piles galvaniques. Cet effet persiste encore en l'absence de sels polarisants solubles. Les résultats du tableau 4 montrent que les potentiels des électrodes restent sensiblement les mêmes avant et après polarisation, exception faite dans le cas de l'aluminium dans une solution de fluorure alcalin. Il est à remarquer que les chromates n'agissent pas sensiblement sur la pile Al-Cu, tandis que l'acide chromique, après une activation passagère du débit, la polarise en formant un enduit à la cathode de couleur rougeâtre.

TABLEAU 4

Polarisation des piles galvaniques par les anions

PILE	ADDITION de	POTENTIEL DE LA CATHODE		POTENTIEL DE L'ANODE		DÉBIT DE LA PILE	
		active	polarisée	active	polarisée	active	polarisée
		en volt	en volt	en volt	en volt	en milliamp.	en milliamp.
Al-Cu	$Na^2 HPO^4$ à 0,5 %	0,28	0,29	0,86	0,88	4-4,5	0,4
	$K^2 CrO^4$	0,30	0,30	0,85	0,83	4	3
	CrO^3	0,30	0,32	0,86	0,85	4	0,1
	NaF seul	0,14	0,19	0,90	0,57	1	0,0
	NaF, NaCl	0,24	0,24	1,30	1,0	7,5	4
Fe-C	$Na^2 HPO^4$	0,26	0,26	0,65	0,65	2,5	0,30

EFFETS de POLARISATION des PILES EVANS PRODUITS par les CATIONS et ANIONS

Nous allons constater avec les piles Evans les mêmes effets de polarisation que nous avons étudié dans le cas des piles galvaniques.

Technique expérimentale.

On commence par former une pile au Na Cl, une fois le débit de régime établi et mesuré, on verse dans les compartiments quelques gouttes de la solution dont on veut connaître l'effet et on enregistre les variations du débit en fonction du temps. Quand le débit atteint un minimum qui se maintient pendant un jour, on remplace l'électrolyte par une solution de Na Cl n/2 pur. Après ces

opérations. on continue à faire fonctionner la pile et on fait toutes les mesures indiquées.

On peut ainsi différencier les effets de polarisation produits par les sels solubles ou par les dépôts aux électrodes. On met en évidence un effet de polarisation par dépôt, en constituant une pile avec une électrode polarisée (enduite) et une électrode active, par exemple avec une cathode recouverte d'oxyde de zinc et une anode active; le débit restant faible, on est certain qu'il s'agit d'un effet polarisant par dépôt cathodique.

Résultats.

Sur le tableau 5, nous indiquons les valeurs des débits minima pour les différentes additions. Si l'on mesure le potentiel des cathodes ainsi polarisées (v. tableau 6), on constate que celles-ci, en général, deviennent plus électronégatives et qu'elles prennent un potentiel voisin de celui de l'anode active, c'est-à-dire environ — 0,7 volt (1). Dans le cas du plomb, c'est au contraire le potentiel anodique qui se rapproche de celui de la cathode lorsque ces deux électrodes sont enduites d'oxyde de plomb.

TABLEAU 5

Polarisation de la pile Evans par différents dépôts sur les électrodes

Electrolyte : Na Cl n/2; débit de la pile en régime normal 0,35 à 0,40 milliampère.

NOM DE L'OXYDE DÉPOSÉ	PELLICULE		COMBINAISON DES DEUX EFFETS
	cathodique	anodique	
	m.a.	m.a.	m.a.
ZnO	0,05	0,02	0,01
PbO	0,04	0,02	0,01
Ni^2O^3	0,06	0,04	0,03-0,02
MnO^2	0,06	—	—
MgO	0,12	—	—
Cr^2O^3	0,20	0,08	0,06

Quelques-uns des sels précédents peuvent, en effet, produire des enduits adhérents sur l'anode; sur le tableau 5, nous indiquons l'effet de cette pellicule anodique sur le débit. On peut remarquer que, lorsque les deux électrodes sont enduites, le débit de l'élément (colonne 3 du tableau) est encore diminué. Les sels de chrome polarisent encore l'anode à l'état soluble, en l'absence des cations Cr, la pile fonctionne normalement.

TABLEAU 6

Variations des potentiels des électrodes de la pile Evans après recouvrement par différents oxydes

Mesures faites par rapport à une électrode normale au calomel; température 18-20°C.

SOLUTION D'ATTAQUE SELS PROTECTEURS	DÉBIT DE LA PILE		POTENTIEL PILE		POTENTIEL CATHODE		POTENTIEL ANODE	
	active	polaris.	active	polaris.	active	polaris.	active	polaris.
	m.a.	m.a.	volt	volt	volt	volt	volt	volt
NaCl n/2 + $ZnSO^4$ 0,6 % ...	0,40	0,02	0,28	0,02	0,46	0,68	0,74	0,70
» + $NiSO^4$ » ...	0,45	0,05	0,26	0,02	0,48	0,68	0,74	0,70
» + $MnSO^4$ » ...	0,48	0,08	0,25	0,12	0,45	0,66	0,70	0,78
» + $CrCl^3$ » ...	0,40	0,08	0,24	0,02	0,54	0,70	0,78	0,72
$NaNO^3$ n/2 + Pb $(NO^3)^2$ 0,6 %	0,40	0,05	0,24	0,03	0,46	0,43	0,70	0,46
NaCl + Na^2HPO^4 0,6 % ph = 5	0,40	0,02	0,32	0,02	0,46	0,74	0,78	0,76

Sur les tableaux, nous voyons un rapprochement des potentiels des électrodes en circuit ouvert, ce que nous n'avions pas constaté dans le cas des piles galvaniques. Il semble que la polarisation soit plus facile à obtenir dans le cas des piles Evans.

Nous allons voir maintenant que certaines additions peuvent avoir un autre effet protecteur en gênant la formation de la pile Evans.

POLARISATION par EFFET TAMPON

Ce mode de polarisation est particulier aux piles Evans, que l'on peut considérer partiellement comme des piles à différence de concentration en ions hydrogène : fer (Na OH) aéré — fer non aéré (Fe Cl^2).

Pour étudier ces effets, nous avons établi les courbes du potentiel de ces piles en fonction du temps. Avec le chlorure de sodium, on obtient une courbe du type 1 (voir *fig.* 10). Avec les additions de corps tampons, on obtient au début (courbe 2) une branche de courbe tangente à l'axe des temps, puis dès que le corps tampon ne peut plus exercer son action, le potentiel croît comme dans la courbe 1. Les borates et acétates créent cette polarisation. Il y a de nombreux corps (citrates, oxalates, tartrates) qui donnent une courbe plus compliquée (courbe 3). Le voltage de la pile passe par un maximum, puis

décroît et se fixe enfin à une valeur assez basse, par exemple à 0,02 v. Ce phénomène correspond à la formation d'une pellicule visible sur les électrodes, on se ramène donc au cas précédent. Si l'on ajoute le corps tampon dans une solution d'un Ph qui empêche son action, on obtient alors une courbe du type 4

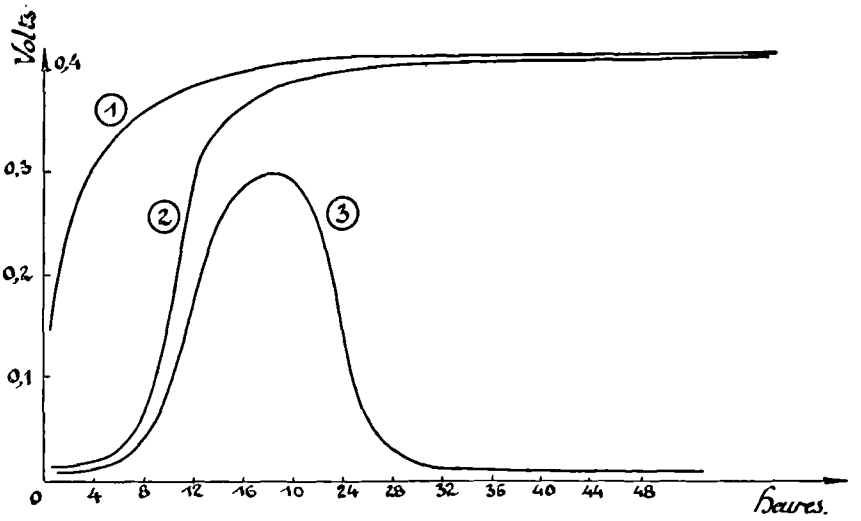


Fig. 10. -- Polarisation de la pile Evans par effet tampon.
(1) Courbe de comparaison, NaCl $^n/_2$, pH = 7.
(2) Solution NaCl + 0,2 % acétate de Na (effet tampon pH = 5.
(3) Solution NaCl + 0,2 % citrate de Na (pH = 4, effet tampon et pellicule).

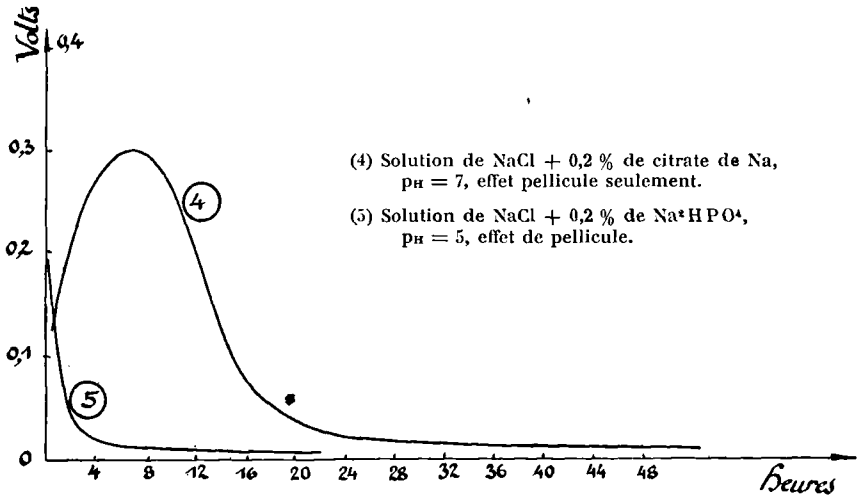


Fig. 11. — Polarisation de la pile Evans par effet de pellicule

(voir *fig.* 11) qui ne présente plus le début tangent à l'axe des temps correspondant à l'effet tampon. En milieu acide ^{P}h = 5, les phosphates et arséniates donnent rapidement une pellicule anodique tenace. On obtient alors une courbe du type 5, le voltage s'établissant à une valeur très basse. En milieu neutre, les effets de pellicule et tampon doivent se superposer.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES sur la DÉPOLARISATION et la POLARISATION des PILES GALVANIQUES et PILES EVANS

MÉCANISME COMPLEXE de la DÉPOLARISATION

Formation de peroxydes à la cathode.

Le mécanisme de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène à la cathode est encore obscur. D'après les théories de MM. MOUREU et DUFRAISSE (2) la molécule entière de l'oxygène se fixe sur un corps autoxydable, dans ce cas sur l'H ou Na déchargés à la cathode, H (ou Na) + $O^2 = HO^2$ (ou Na O^2). En effet, MM. F. HABER et SACHSSE viennent de donner récemment une confirmation de ces théories dans une étude sur l'oxydation des vapeurs de sodium à 250°C (3). Cette réaction donne d'abord naissance à un peroxyde Na + $O^2 = Na\,O^2$ qui agit ensuite avec du sodium pour former un peroxyde plus stable $NaO^2 + Na = Na^2O^2$.

Dans les solutions salines du peroxyde d'hydrogène se forme à la cathode par action de l'oxygène sur l'hydrogène. Ainsi, dans un procédé breveté par MM. FISCHER et O. PRIESS, inspiré par les travaux de TRAUBE (4, 5), on obtient de l'H^2O^2 par action de l'oxygène sur l'hydrogène dégagé par électrolyse dans une solution diluée (à 1 %) d'acide sulfurique. F. FISCHER a encore montré (6) dans la pile de Grove que l'hydrogène et oxygène gazeux moléculaires donnent quantitativement de l'eau oxygénée (à 95 %) comme produit stable de la réaction.

Tous ces travaux nous permettent donc de supposer que les réactions de la dépolarisation des piles sont analogues; les ions H+ déchargés donnent de l'H actif qui se combine à l'oxygène pour former finalement du peroxyde d'hydrogène, ce dernier peut encore oxyder de l'H actif :

$$1)\ H^+ + e = H$$

$$2)\ H + O^2 = HO^2$$

$$3)\ HO^2 + H = H^2O^2$$

$$4)\ H^2O^2 + 2H = 2H^2O.$$

REMARQUE. — Dans une étude récente sur la combinaison de l'hydrogène atomique (obtenu par les rayonnements monochromatiques d'une lampe à vapeur de mercure) avec l'oxygène, W. FRANKENBURGER et H. KLINKHARDT (9)

ont constaté la formation des radicaux OH qui se dédoublent pour donner de l'eau oxygénée :

$$H + O^2 + H^2 = H^2O + OH$$
$$2\ OH = H^2O^2\ (1{,}2\ \text{quantum} \rightarrow 1\ H^2O^2)$$

La formation du peroxyde HO^2 n'a pas été confirmée même par les méthodes spectroscopiques (10), ceci prouve qu'il y a plusieurs mécanismes de réaction possibles suivant les conditions expérimentales.

Dépolarisation par l'eau oxygénée.

Nous avons constaté, lors de nos études sur la corrosion sous pression élevée d'oxygène, que de l'H^2O^2 se forme aux endroits cathodiques (7), en particulier en présence de composés fixant ce peroxyde. Il est difficile à déceler de l'H^2O^2 autour de la cathode d'une pile galvanique, son action dépolarisante étant très rapide, elle disparaît au fur et à mesure de sa formation; pourtant des corps qui la fixent, comme le PbO par exemple, qui se transforme en PbO^2, donnent une preuve indirecte sur la formation intermédiaire de l'H^2O^2.

Le débit de la pile galvanique zinc-cuivre (Na Cl) par exemple, croît avec la teneur en H^2O^2 pour atteindre un maximum à 0,06-0,08 mg. d'H^2O^2 par cm^3. En comparant les débits maxima obtenus par l'oxygène et l'eau oxygénée, on constate qu'ils sont de l'ordre de 0,04 mg. de dépolarisant (O de l'H^2O^2) par 1 cm^3 de la solution. Toutefois, les vitesses d'oxydation de ces deux corps sont différentes, l'action de l'H^2O^2 étant beaucoup plus rapide que celle de l'O^2. Une comparaison quantitative ne saurait donc donner une idée exacte du phénomène. Une différence notable entre leurs effets est encore à retenir : le débit obtenu avec de l'H^2O^2 dépend de la nature de la cathode, par exemple, avec une cathode en platine l'activité est faible.

Parmi les mécanismes possibles de la dépolarisation par l'eau oxygénée, le plus vraisemblable nous paraît le suivant : les électrons à la cathode déchargent les cations (H ou Na) qui donnent de l'H actif, celui-ci agit rapidement avec l'H^2O^2 pour donner de l'eau :

$$H^+ + e = H$$
$$2\ H + H^2\ O^2 = 2\ H^2\ O.$$

Nous verrons plus loin (voir p. 46) que les peroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux dépolarisent, tandis que d'autres ne peuvent pas oxyder l'hydrogène cathodique en milieu neutre, par exemple MgO^2 et ZnO^2.

Sur les EFFETS de POLARISATION des PILES GALVANIQUES et des PILES EVANS

La polarisation des piles, plus exactement, la polarisation cathodique, est attribuée à une pellicule d'hydrogène à la cathode et une pellicule d'oxygène à

l'anode (8) qui créeraient une pile de force électromotrice de sens contraire. Dans une théorie plus moderne (8), on pense qu'une agglomération d'ions à la cathode produit ce phénomène.

Il faut d'abord souligner que nous obtenons une polarisation en présence d'oxygène par des pellicules recouvrant les électrodes, cas bien différent de celui où l'hydrogène adsorbé par la cathode en est la cause temporaire. D'après les expériences exposées, il est possible de concevoir plusieurs effets provoquant la polarisation par dépôt.

Les potentiels de dissolution des anodes recouvertes sont sensiblement inchangés, qu'il s'agisse de piles galvaniques ou de piles Evans. Contrairement aux piles galvaniques, le potentiel de dissolution de la cathode des piles Evans se rapproche de celui de l'anode active et ne varie plus sensiblement même en circuit ouvert. De ce fait, la différence de potentiel causée par l'aération dissymétrique reste faible, de l'ordre de 0,01-0,1 volt.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES et CONCLUSIONS

En résumé, nous venons de voir que certaines additions faites aux chlorures alcalins provoquent la formation de dépôts sur les électrodes qui limitent le débit des piles galvaniques et des piles Evans.

Nous n'avons donné au cours de ce chapitre aucune explication sur le mécanisme de la polarisation ainsi réalisée. On peut, *a priori*, penser que les dépôts de la cathode gênent la réaction d'oxydation de l'hydrogène adsorbé, réaction qui, comme nous l'avons vu précédemment, règle le débit de la pile. Le dépôt peut gêner la combustion de l'hydrogène de différentes façons : *a*) en empêchant l'accès de l'oxygène; *b*) en intervenant dans la suite des réactions; nous développerons plus loin ce dernier point.

Les dépôts sur les électrodes peuvent, en outre, augmenter la résistance intérieure de la pile ou enfin modifier le potentiel des électrodes.

D'après ce que nous venons d'exposer dans le cas des piles galvaniques, les dépôts ne font pas varier les potentiels, il n'en est pas de même généralement dans le cas des piles Evans. Dans tous les cas, le dépôt peut gêner l'accès de l'oxygène sur la cathode, tandis que dans certains cas il y a une augmentation évidente de la résistance intérieure, enfin certains dépôts interviennent dans les réactions chimiques de dépolarisation, par exemple l'oxyde de manganèse sur l'eau oxygénée formée dans la liqueur baignant la cathode. Nous reviendrons plus longuement sur ce fait très important.

Bibliographie.

(1) E. HERZOG et G. CHAUDRON, *Comp. Rend.*, t. 192, p. 837, t. 193, p. 587.

(2) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE, *IIe Congrès Solvay* (1926), p. 527.

(3) F. HABER et SACHSSE, *Zt. phys. Chem.* (1931), p. 831.

(4) F. FISCHER, *Ber.*, 46, 698 (1913).

(5) TRAUBE, *Preuss. Akad.* WISSENSCH (1887), p. 1.041.

(6) F. FISCHER et W. KROENIG, *Zt. anorg. Chem.* (1924), 135, 169.

(7) E. HERZOG et G. CHAUDRON, *Comp. Rend.*, t. 190, p. 1.189.

(8) Ch. FÉRY, *Piles et accus*, p. 40-41 (éd. Baillière, 1925), (résumé).

(9) W. FRANKENBURGER et H. KLINKHARDT, *Zt. phys. chem.* (1932), t. 15 B, p. 421.

(10) F. HABER et K. BONNHOEFER, *Zt. phys. Chem.* (1928), t. 137 A, p. 264.

CHAPITRE IV

MÉCANISME PHYSICO-CHIMIQUE de la CORROSION du FER et des DURALUMINS dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

Nous venons de voir à propos de la dépolarisation des piles galvaniques et des piles Evans l'importance de la concentration en oxygène sur le débit. Si nous voulons étudier le mécanisme de la corrosion, il est nécessaire d'exagérer les phénomènes soit pour les observer plus facilement, soit aussi pour les accélérer en vue d'effectuer des mesures aussi rapidement que possible.

Nous avons pensé qu'un moyen facile serait d'augmenter la teneur de la solution en oxygène en élevant la pression au-dessus de la liqueur d'attaque. Nous verrons qu'il est ainsi facile d'observer les phénomènes Evans, alors qu'à la pression atmosphérique, il fallait les qualités d'un observateur aussi subtile que M. U. R. EVANS pour pouvoir discerner les particularités de la corrosion provoquées par les différences de concentration en oxygène.

Technique de l'essai sous pression d'oxygène.

Les essais préliminaires ont été effectués dans une bombe Mahler à 25 kg. O^2. Pour opérer sous pression plus forte et pour faire des essais d'immersion horizontale avec des plaquettes plus grandes, nous avons employé une bombe de grandes dimensions représentée par la *figure* 12.

On se sert de cristallisoirs de 130-150 cm^3 pour les essais d'immersion horizontale (type A) et de tubes à essai de 25 et de 120 cm^3 de capacité pour les essais d'immersion verticale (type B et C). Les modes d'immersion des plaquettes sont indiqués sur la *figure* 13.

Pour que les résultats soient comparables et suffisamment précis, il est important d'observer certaines précautions. La distance entre la ligne d'eau et la surface du métal doit être maintenue fixe à 5 mm. par exemple. Si l'échantillon émerge un peu, la perte de poids augmente (v. tableau 7).

On emploie toujours des récipients de mêmes dimensions et les mêmes volumes de liquide d'attaque : soit dans le cas de l'immersion horizontale A 90-100 cm^3 (pour une plaquette de 16-18 cm^2); pour l'immersion verticale C on prend 90 cm^3, pour le cas B 20 cm^3 de liquide.

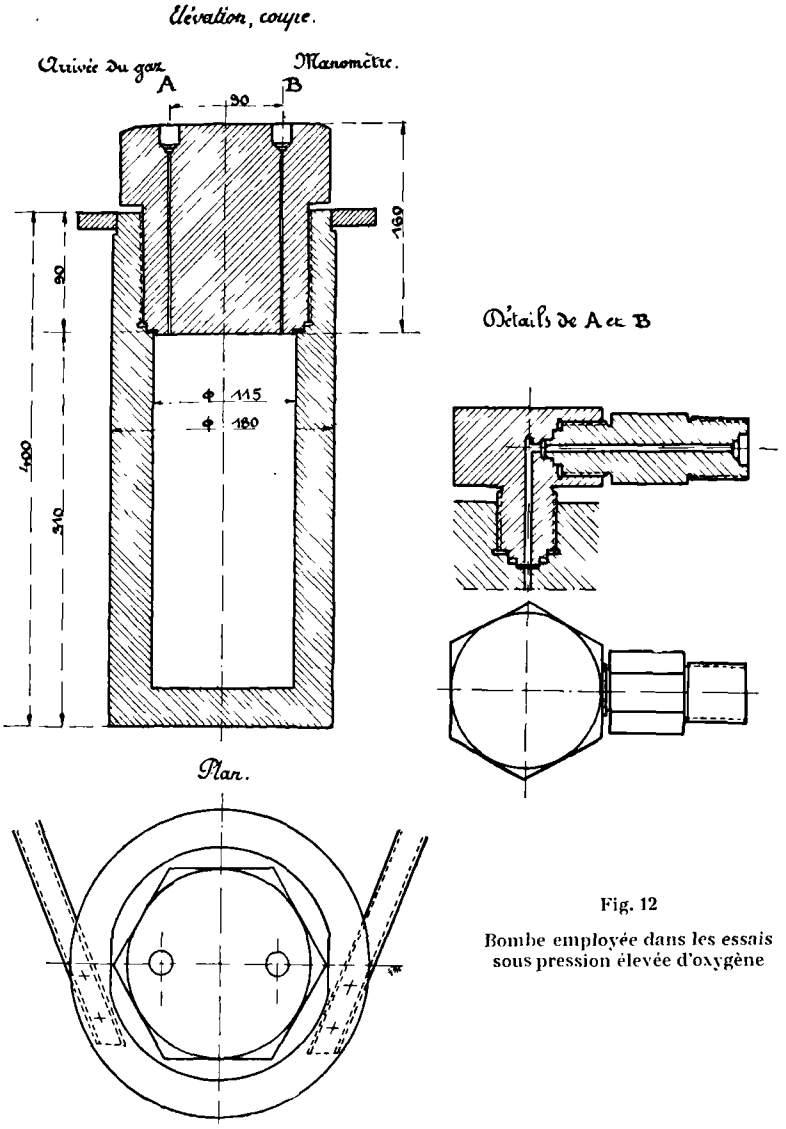


Fig. 12

Bombe employée dans les essais sous pression élevée d'oxygène

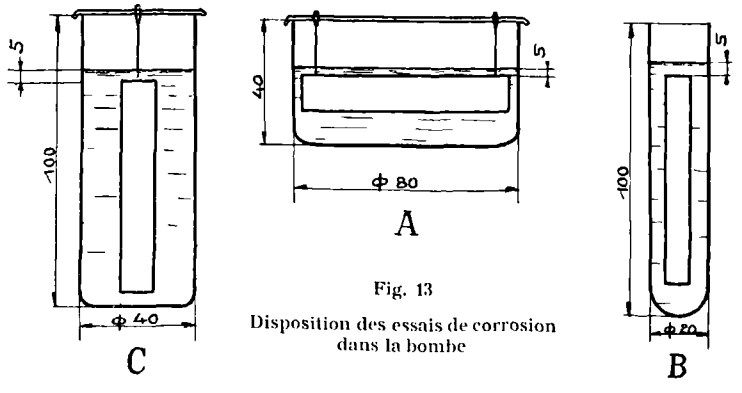


Fig. 13

Disposition des essais de corrosion dans la bombe

Les variations de pertes de poids indiquées dans le tableau 8, suivant les modes d'immersion sont dues aux différentes conditions de l'aération et du renouvellement en oxygène à la surface des plaquettes.

Par cette méthode, on peut aussi comparer les attaques produites par divers sels (v. chap. V).

La perte de poids sous 30 kg. d'O^2 est de 20-30 fois plus grande que celle à la pression atmosphérique. Cette méthode permet donc de faire des mesures plus précises; en effet, les erreurs provenant du mode opératoire employé pour détacher les oxydes adhérents à la surface deviennent négligeables, de l'ordre de 2-6 %, alors qu'à la pression atmosphérique, ils peuvent atteindre jusqu'à 50 % de la perte de poids du métal.

Avec les précautions indiquées, cet essai donne avec le fer, le duralumin et le zinc des résultats constants à 10 % près.

TABLEAU 7

Variations de la perte de poids du fer suivant le mode d'immersion dans une solution de NaCl n/2

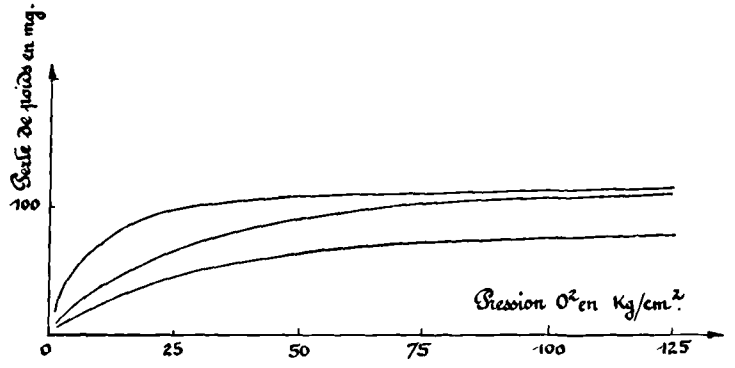
Durée de l'essai : 24 heures.
Pression : 30 kg. O^2.
Température : 15-18° C.

Plaquettes de fer doux de $75 \times 10 \times 1$ mm.

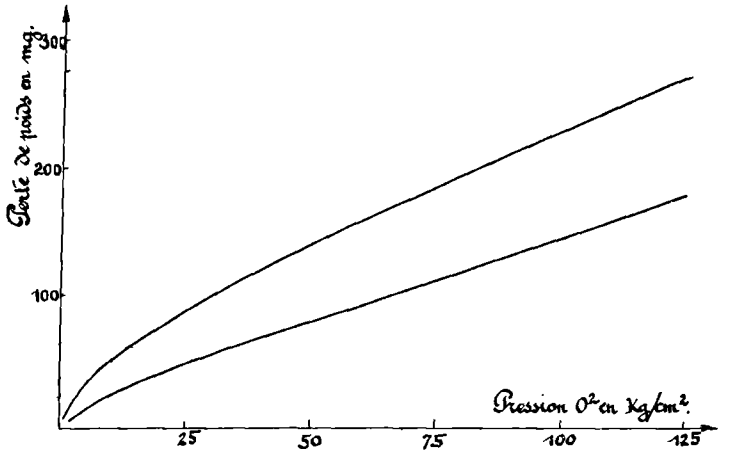
MODE D'IMMERSION	PERTE DE POIDS EN GRAMMES
Horizontal, 5 mm. au-dessous de la ligne d'eau..	0,12
Horizontal, 5 mm. au-dessus de la ligne d'eau...	0,18
Vertical, 5 mm. au-dessous de la ligne d'eau.....	0,075

INFLUENCE de la TENEUR en OXYGÈNE des SOLUTIONS sur la CORROSION

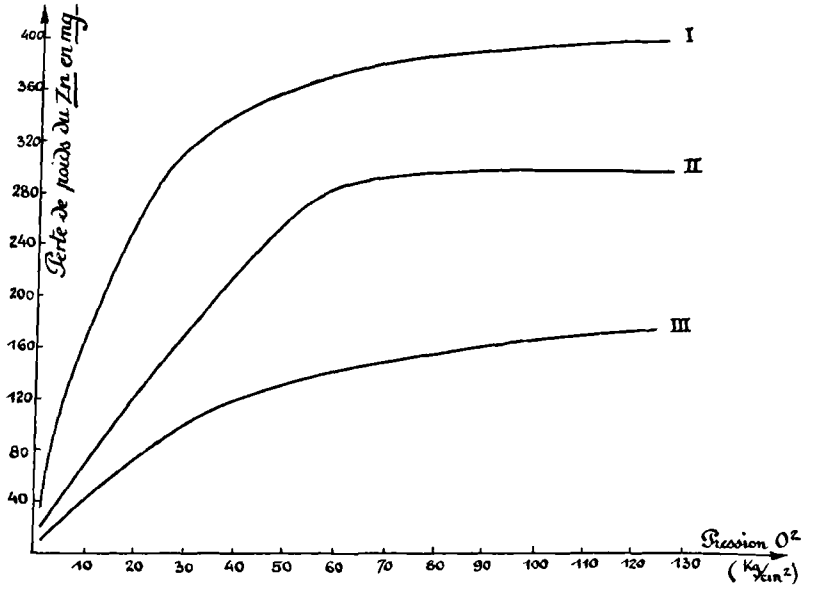
Nous avons étudié la variation de la corrosion en fonction de la pression d'oxygène de 1 à 120 kg. d'O^2. Les courbes de la *figure* 14 (a, b, c) représentent la corrosion du fer, duralumin et zinc dans une solution de Na Cl n/2 sous diverses pressions d'oxygène. Toutes ces courbes indiquent des limites situées à des pressions différentes suivant les métaux employés et leur mode d'immersion. Si l'immersion est horizontale, la surface du métal donnant accès à l'oxygène est considérable et la couche de liquide à travers laquelle il diffuse est assez mince. Dans ces conditions, la corrosion atteint un maximum déjà vers 25 kg. pour le fer et à 30 kg. pour le zinc. Si la plaquette est immergée verticalement, la surface du métal exposée à l'action de l'O^2 est plus réduite et, de plus, le chemin que ce gaz doit parcourir pour arriver sur les autres faces est beaucoup plus long et, dans ce cas, la dépolarisation est ralentie.



A) corrosion du fer doux (fils de 4 mm. de diamètre, 75 mm. de longueur).



B) Corrosion du duralumin (plaquettes 75×10×2 mm.



C) Corrosion du zinc (plaquettes 75×10×2 mm.

Fig. 14. (A. B. C.) — Corrosion des métaux en fonction de la teneur en oxygène dans une solution de NaCl $^{0}/_{0}$.

Les limites de corrosion dépendent non seulement de la concentration en oxygène et de sa vitesse de diffusion, mais aussi du rapport des surfaces fonctionnant comme cathodes et anodes. Nous avons vu que les dimensions des électrodes jouent un rôle important dans les phénomènes de dépolarisation des piles, le rôle de la cathode étant prépondérant. Ce fait permet de comprendre la formation des attaques localisées se poursuivant en profondeur chaque fois qu'une grande partie de la surface du métal fonctionne comme cathode par rapport à une petite surface anodique, bien entendu, cette dernière est le siège de l'attaque locale.

Il est à remarquer que le maximum de corrosion du fer (immersion horizontale) atteint à 25 kg. d'O^2 est du même ordre que celui de la courbe Débit-Pression d'une pile Evans en fer (v. *fig.* 7).

Dans le cas des métaux hétérogènes, la constitution et la structure permettent de prévoir la répartition et les dimensions moyennes des électrodes des couples formés; mais, quand il s'agit de métaux s'attaquant uniquement par effet Evans, ces précisions deviennent impossibles. Dans ce dernier cas, les surfaces anodiques sont toujours très grandes et demanderaient de grandes cathodes pour une corrosion maximum du métal; ces cathodes sont restreintes et se forment surtout suivant la diffusion de l'oxygène.

L'état actif des anodes est durable et l'attaque s'y poursuit, par exemple une plaquette de fer attaquée, retirée de la solution et essuyée s'oxyde à l'air, surtout dans les sillons anodiques creusés par l'attaque antérieure. Replongée dans une solution, elle se corrode de nouveau sur les anciennes zones anodiques.

En résumé, la corrosion est accélérée sous pression élevée d'oxygène parce que les piles galvaniques et les piles Evans sont fortement dépolarisées, la diffusion de l'oxygène étant très rapide sous pression.

INFLUENCE de la RÉPARTITION de l'OXYGÈNE sur la CORROSION du FER et du DURALUMIN dans les SOLUTIONS SALINES

Rappelons la théorie de la corrosion des métaux dans les solutions salines, neutres et aérées formulées par M. U. R. Evans, dont nous avons donné un aperçu dans l'historique :

Les zones aérées d'un métal sont positives, cathodiques par rapport aux autres zones peu ou pas aérées. Dans une solution conductrice, du Na Cl par exemple, l'attaque se répartit donc de la façon suivante : une zone basique, cathodique, se forme aux endroits accessibles à l'oxygène et une zone anodique, corrodée, se forme aux endroits peu ou pas aérés. De l'hydrate métallique se précipite à la rencontre de ces deux compartiments. Ainsi, ce sont les parties non aérées du métal qui se corrodent, fait en apparence paradoxal, mais qui a été confirmé parfaitement par les observations de M. U. R. Evans.

Nous donnons ci-après la description des quelques exemples courants de cette corrosion sous pression élevée d'oxygène.

Immersion totale verticale.

Une plaquette de fer plongée verticalement dans une solution de Na Cl n/2 et exposée à 25 kg. d'O^2 s'attaque de la manière suivante :

La partie non aérée fonctionne comme anode, elle est entourée d'une solution de sels de fer. La partie aérée n'est pas attaquée, la solution qui l'environne est basique; à la rencontre de ces deux compartiments se forme un anneau de rouille jaune à la partie exposée à l'oxygène et verdâtre en dessous.

Nous avons vu que la nature des sels de la solution joue un rôle important. Suivant les densités de la solution, et de base et de sel métallique formés. On peut distinguer plusieurs cas :

1° La densité de la base est plus grande que celle du sel ferreux. Exemples : la soude et la potasse sont plus lourdes que la solution de Na Cl et

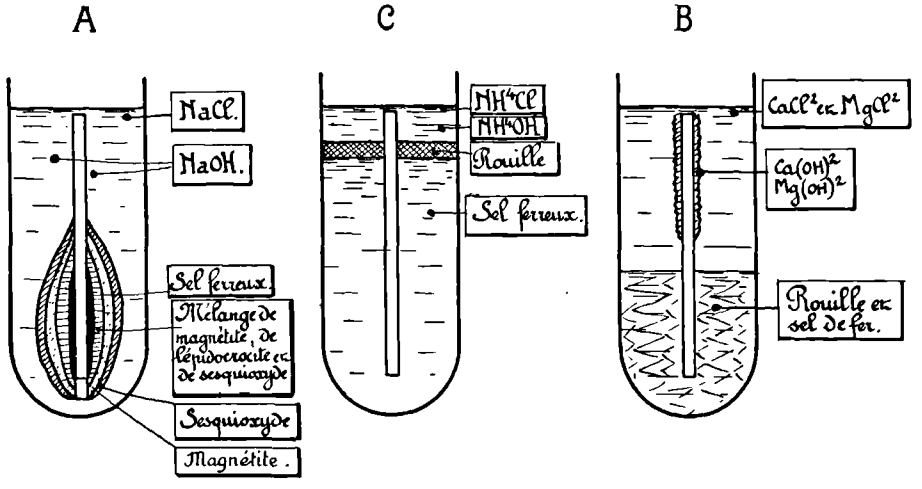


Fig. 15. — Phénomènes Evans avec différents sels

diffusent vers les chlorures ou sulfates de fer. On observe deux stades du développement de l'attaque :

a) Séparation de la solution en deux compartiments bien délimités par un tampon de rouille après 4 5 heures de corrosion (sous 25 kg. d'O^2).

b) Formation de plusieurs couples Evans à quelques millimètres de la surface du métal au bout de 10-12 heures; toute la solution est basique, sauf aux abords des endroits inférieurs qui sont corrodés. Les zones anodiques sont recouvertes de poches de rouille qui contiennent du sel ferreux. Le précipité, formé à plusieurs millimètres de distance du métal, est constitué par plusieurs couches concentriques d'oxyde de fer : en allant de l'intérieur à l'extérieur, la couleur de ces oxydes varie du noir au jaune sale, puis au brun rouge (v. *fig.* 15 *a*).

D'après les travaux de MM. J. Huggett et G. Chaudron et de A. Girard et G. Chaudron (2 et 1), ces oxydes hydratés sont de la magnétite (de couleur

noire), de la lépidocrocite (Fe^2O^3, H^2O μ) et de la goethite (Fe^2O^3, H^2O α). Tous ces corps ont été identifiés par analyse thermomagnétique (2 et 1). Ces poches de rouille se forment avec les sels des métaux alcalins à la rencontre de la base tombant au fond du récipient et rencontrant du sel ferreux; en présence d'oxygène en excès dans la solution neutre le sel ferreux s'oxyde et forme du sesquioxyde de fer. Cet oxyde réagit encore sur le fer dans le cas ou l'oxygène fait défaut et donne de la magnétite, aussi un peu de lépidocrocite.

c) Les bases des métaux alcalino-terreux, comme la chaux, la baryte, la magnésie, ne forment pas de zones basiques bien développées comme les alcalis, elles sont peu solubles et recouvrent les zones aérées du métal. Les poches de rouille ne sont pas aussi nettement formées que dans le cas des alcalis (v. *fig.* 15 *b*).

2° La base est plus légère que la solution saline. Exemples : l'ammoniac est bien plus léger que le chlorure ou sulfate de sodium, la soude est plus légère que le bromure de sodium. Dans ce cas, la plaquette entière fonctionne comme une pile à deux électrodes bien délimitées; chacune étant entourée d'une solution propre; basique pour la cathode, acide pour l'anode (v. *fig.* 15 *c*).

Immersion horizontale totale.

Les plaquettes en fer plongées horizontalement sur la tranche montrent dans une solution saline des attaques locales qui recouvrent des plages assez larges à la partie inférieure, les zones anodiques sont recouvertes de poches de rouille comme précédemment. Dans le cas d'une immersion horizontale à plat, c'est toujours la face inférieure qui s'attaque, la surface supérieure restant presque indemne (cas du fer).

Avec le duralumin, c'est toujours dans la zone aérée qu'on observe les piqûres provoquées par les piles locales, celles-ci sont constituées par des dépôts de cuivre autour desquels l'aluminium s'attaque en profondeur.

Immersion partielle ou corrosion à la ligne d'eau.

La théorie d'EVANS explique très facilement la corrosion des métaux à la ligne d'eau, il y a là, en effet, à la ligne de séparation entre le métal immergé et le métal exposé à l'air une zone étroite relativement très aérée (la diffusion des gaz étant très lente).

La comparaison des pertes de poids des plaquettes entièrement et partiellement plongées démontre l'effet dangereux de ce genre d'attaque (voir tableau 7).

Nous avons observé des taches rouges sur la ligne d'eau des duralumins et nous avons constaté qu'elles étaient dues à des dépôts de cuivre se faisant sur les parties cathodiques (par effet Evans). On constate au-dessous de ces

dépôts de cuivre une corrosion profonde des duralumins provoquée par le fonctionnement des piles Al-Cu (voir planche II).

Corrosion par les gouttes.

La diffusion de l'oxygène est rapide à la périphérie d'une goutte, tandis qu'elle est lente au centre qui est recouvert d'une couche de liquide plus épaisse. Une goutte de Na Cl montre donc une zone attaquée au centre et une zone non attaquée à la périphérie séparée par un dépôt de rouille.

Le duralumin s'attaque par points dans la zone extérieure de la goutte.

Corrosion dans les cavités ou porosités du métal.

Nous avons ménagé à la surface du fer de petites cavités de 3 mm. de diamètre et de 10 mm. de longueur. Des bouchons de rouille se forment à l'orifice de ces cavités; il y a de la soude à l'extérieur des cavités, du sel ferreux à l'intérieur.

Mesures pondérales de l'effet Evans.

Nous avons cherché à compléter par des mesures les essais qualitatifs décrits.

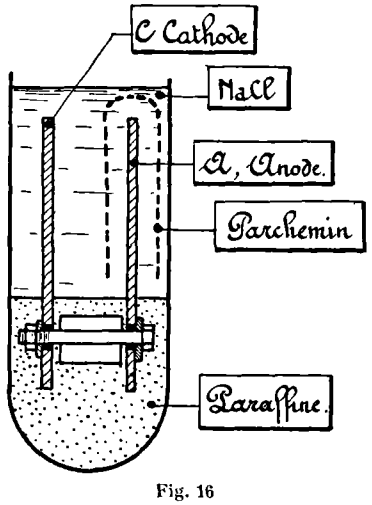


Fig. 16
Mesure pondérale du phénomène Evans

A cette fin, nous avons opéré avec deux plaquettes en fer C et A percées d'un orifice et reliées à 1 cm. de distance par une tige filetée, les connexions sont isolées au moyen de paraffine. Un capuchon en parchemin recouvre la plaquette A (v. *fig.* 16). On soumet cet assemblage pendant 24 heures à l'action de chlorure de sodium n/2 sous 25 kg. d'O^2. On pèse ensuite chaque plaquette, après les avoir dévissées et nettoyées. La bande en fer aérée (cathode) non recouverte de parchemin a perdu 10 mg. de son poids, l'autre 60 mg. La même expérience répétée avec du duralumin fait perdre 15 mg. à la cathode et 3 mg à l'anode ; le même essai effectué avec du zinc a donné des attaques presque égales, 48 mg. pour la cathode, 52 mg. pour l'anode.

Ces essais ne se prêtent pas à une mesure précise, car des couples secondaires s'établissent aussi sur la cathode. D'ailleurs, une analyse scientifique du phénomène Evans n'est possible qu'au moyen des méthodes électrochimiques (v. chap. II et III).

REPRODUCTION du PHÉNOMÈNE de M. U. R. EVANS par DIFFÉRENCE de TENEUR en EAU OXYGÉNÉE

L'effet Evans se développe lentement à la pression atmosphérique et exige une observation patiente.

Nous avons reproduit certains de ces phénomènes artificiellement par différence de concentration en eau oxygénée.

Nous avons constaté que la solution de Na Cl devient basique autour du fer et à l'endroit où diffuse l'eau oxygénée (phénolphtaléine indicateur). Le fait inverse : la formation de l'H^2O^2 et du compartiment basique résultant de l'action de l'O^2 sur le fer, nous a suggéré la reproduction artificielle de l'effet Evans par différence de concentration en H^2O^2. Ci-dessous la description de ces expériences (3).

Immersion verticale.

On immerge verticalement une plaquette de fer dans une solution de Na Cl n/2 et fait diffuser au niveau du liquide la même solution, mais additionnée de 1 % d'eau oxygénée. La partie supérieure devient basique et du chlorure ferreux se forme dans la partie inférieure, les deux zones sont séparées par un précipité jaune, puis vert d'oxydes hydratés de fer.

Cas de la goutte.

En répétant la diffusion de la solution d'H^2O^2 à 1 % et Na Cl à 3 % au centre d'une goutte de Na Cl à 3 % placée sur une plaquette de fer, nous avons obtenu la corrosion par une goutte, mais inversée par rapport au phénomène qui se produit par diffusion d'oxygène (1). Par conséquent, le centre forme la cathode et la périphérie est anodique; un anneau circulaire de rouille sépare ces deux zones (voir les photographies 1 et 2 sur la planche I).

La même expérience, faite avec une goutte d'eau de mer contenant 1 % d'H^2O^2, donne au début de l'essai un aspect d'attaque semblable à celui obtenu avec le Na Cl. Au bout d'un quart d'heure, les sels de fer formés à la périphérie commencent à diffuser vers l'intérieur, c'est-à-dire vers le centre cathodique et le recouvrent entièrement. Comme il n'y a pas suffisamment d'alcali soluble aux confins de la zone basique pour précipiter les sels de fer, ceux-ci tombent au centre et s'y précipitent avec la magnésie. En essuyant la goutte, on voit apparaître la macrographie de l'attaque, une tache blanche au centre, puis la

(1) Remarque. — Ces expériences ont soulevé souvent certaines critiques (4), nous donnons quelques explications à ce sujet.

Il est indifférent que l'on fasse diffuser l'H^2O^2 lentement (5 minutes par ex.), ou rapidement (quelques secondes). Dans le cas de l'essai rapide, la zone basique est plus large, l'H^2O^2 se répandant sur une surface plus grande que si l'addition se fait lentement au moyen d'un tube effilé, en effet l'H^2O^2 diffuse alors sur une surface plus restreinte.

périphérie corrodée; il n'y a pas de corrosion sous la couche de magnésie (voir les photographies 3 et 4 sur la planche I).

Ces expériences montrent de plus que l'action principale de l'eau oxygénée est celle d'un dépolarisant; l'oxydation des sels ferreux en sels ferriques n'est qu'une réaction secondaire.

Le phénomène Evans dans l'essai à l'eau oxygénée est très intensifié par rapport à celui qui se produit à la pression atmosphérique, car la dépolarisation est très rapide.

La FORMATION de l'EAU OXYGÉNÉE sur les SURFACES CATHODIQUES

Nous avons pu mettre en évidence des petites quantités d'H^2O^2 sur les surfaces cathodiques des piles Evans (fer), mais on peut dire que cette observation est délicate, nous avons voulu avoir la certitude de ce fait et nous avons cherché à le vérifier dans les solutions saturées d'oxygène sous haute pression (8). Les expériences que nous résumons dans le tableau suivant montrent que les quantités d'H^2O^2 obtenues sont souvent dosables lorsqu'on opère en présence d'un corps capable de fixer l'H^2O^2 produite dans la réaction de dépolarisation. On peut nous faire l'objection que l'H^2O^2 pourrait être produite en traces dans l'action de l'oxygène comprimé (100 kg.) sur l'eau par suite d'un échauffement local par exemple. Ce fait, bien que très improbable, devait être soumis au contrôle de l'expérience, nous avons donc essayé de retrouver de l'eau oxygénée en l'absence de métal dans notre liqueur. Le résultat fût toujours rigoureusement négatif.

Sur l'identification de l'eau oxygénée.

L'H^2O^2 a été identifiée au moyen de sulfate acide de titane dans les solutions d'attaque après en avoir retiré la plaquette métallique. Si on néglige cette précaution, l'acidité du réactif donnerait lieu à un dégagement d'hydrogène à la surface du métal et celui-ci réagirait avec l'H^2O^2; une coloration jaune de peroxyde de titane indique une réaction positive.

Nous avons aussi trouvé que l'H^2O^2 se forme aux cathodes des couples locaux. En effet, en prélevant successivement au cours de l'attaque de la plaquette des fractions de liquide au moyen d'une pipette, c'est toujours dans la zone aérée, cathodique, que l'on trouve de l'H^2O^2. On peut encore mettre directement cette formation en évidence en plongeant verticalement une plaquette dans une solution de Na Cl et de sulfate de titane faiblement acide et le tout étant exposé à l'action de l'oxygène sous 25 kg. pendant plusieurs heures, on constate qu'il se développe une coloration jaune dans la zone aérée.

Remarque importante. — L'oxygène forme de l'eau oxygénée à la surface du fer plongé dans une solution de soude bien qu'il n'y soit pas visiblement attaqué. Ce fait militerait en faveur de la théorie de formation d'eau

TABLEAU 8

Formation de l'eau oxygénée après attaque de différents métaux dans les solutions salines et dans l'eau pure (sous 30 kg. d'O^2)

NATURE DU MÉTAL	RÉACTION de l'H^2O^2	H^2O^2 DOSÉE en mg	LIQUEUR D'ATTAQUE
Duralumin	+	0,48	H^2O
	+	1,20	NH^4Cl
	+	4,40	Borate de Na et Na Cl
	+	0,96	Phosphate de Na et Na Cl
	—	—	Na Cl
	+	0,10	Eau de mer
	+	0,12	Eau douce
	+	0,18	$MgCl^2$
	+	0,20	Na^2SO^4
Aluminium	+	0,2	H^2O
	+	0,1	Na Cl
	+	0,1	Eau de mer
Fer doux	+	0,1	Eau douce
	+	0,2	H^2O
	+	0,1	Na OH n/1
	—		Na Cl
Zinc	+	0,2	H^2O
	+	1,2	Na Cl et borate de Na
	+	1,0	$(NH^4)SO^4$
	+	10,0	NaCl et borate de Na, surf. 50 cm^2
	+	6,5	NaCl et borate de Na, surf. 30 cm^2
Nickel en poudre	+		H^2O
	+		Na Cl
Étain	+		H^2O
	+		Na Cl
Plomb	+		H^2O
	+		Na Cl
Cuivre	+		H^2O
	+		Na Cl

oxygénée par les électrons libres à la surface du fer, sans émission d'ions fer^{II}. Toutefois, si l'on calcule approximativement la quantité de fer oxydé en supposant d'après U. R. Evans qu'on ait une pellicule de 400 Angstroem d'épaisseur (5), on arrive à un chiffre concordant avec la quantité de fer oxydé nécessaire pour former l'eau oxygénée trouvée dans l'expérience.

En effet, après action de l'oxygène (sous 25 kg.) sur une plaquette de fer (de 16 cm^2 de surface) plongée dans la soude N/1, nous avons pu doser 0,1 mg. d'H^2O^2 (v. tableau 8), ce qui correspond environ à 0,2 mg. de fer oxydé (34 g H^2O^2 → 56 g Fe). Par le calcul, on obtient le même chiffre 0,21 mg. de fer oxydé (la densité de $Fe^2O^3 = 5,3$).

On voit donc que la théorie de formation de l'H^2O^2 avec émission d'ions métalliques paraît probable.

Interprétation de la formation d'eau oxygénée dans le système (H^2O, O^2, métal).

Plongés dans de l'eau pure, les métaux se chargent électriquement. D'après la théorie de NERNST, chaque métal au contact de l'eau tend à passer en solution avec émissions d'ions; ceux-ci, du reste, ont tendance à se reprécipiter sur le métal. Soit P_1 la pression osmotique d'émission du métal et P_2 la pression osmotique de dépôt des ions métalliques, on peut avoir :

$P_1 > P_2$ le métal se dissout.

$P_1 = P_2$ il y a équilibre.

$P_1 < P_2$ les ions se précipitent et se déchargent sur le métal.

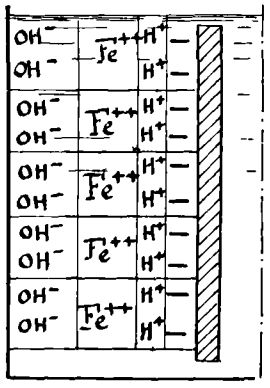


Fig. 17. — Formation d'une pellicule d'hydrogène à la surface du fer plongé dans l'eau

Considérons l'émission dans l'eau pure. Par émission d'ions positifs des particules négatives, des électrons, restent à la surface du métal : $Me \rightleftarrows Me^{++} + 2e$. Le métal est donc négatif par rapport à l'eau, dont il attire les ions positifs, les ions H^+ (v. *fig.* 17), ceux-ci se déchargent en donnant de l'hydrogène atomique qui reste adsorbé à la surface du métal dans le cas du fer ou des duralumins (surpotentiel d'hydrogène). Si maintenant nous faisons arriver de l'oxygène dans l'eau, il se combine avec l'hydrogène atomique, il est vraisemblable qu'il se produit tout d'abord la réaction $H + O^2 = HO^2$, peroxyde instable qui donne de l'eau oxygénée par plusieurs processus possibles, par exemple $HO^2 + H = H^2O^2$; en tout cas, on sait que $2H + O^2 = H^2O^2$.

REMARQUE. — On doit observer que nos expériences furent absolument négatives chaque fois que nous avons essayé de trouver de l'eau oxygénée avec des métaux donnant une émission ionique très faible, par exemple Pt, Hg, Au, Ag. Au contraire, les métaux se recouvrant d'hydrogène (ou fortement électronégatifs) forment de l'H^2O^2.

La GENÈSE de l'EFFET EVANS

Sur la force électromotrice de la pile Evans et les potentiels des électrodes de la pile Evans.

D'après DONKER et DENG, la force électromotrice maximum des piles Evans serait celle de la pile Fer (liquide)-Oxygène égale à 1,2 volt (6). U. R. EVANS pense que le film d'oxyde qui forme la cathode ne la recouvre jamais parfaitement (7), ce qui expliquerait que les mesures indiquent seulement des chiffres variant entre 0,1 à 0,5 volt (9), de plus, la pile se polarise facilement.

Si l'on constitue une pile artificielle avec une électrode en fer entourée d'une solution de Na Cl n/2 et Na OH n/10 (Ph = 12) et une électrode en fer plongée dans une solution de Na Cl n/2 et Fe SO^4 N/10, Ph = 5, on constate que sa force électromotrice est de 0,45 à 0,47 v., en appliquant la formule de NERNST une unité de différence de Ph donne 0,058 v. de différence de potentiel; dans ce cas, les Ph diffèrent de 7 unités, ce qui donne 0,40 v. Nous avons obtenu cette valeur dans les essais avec une pile Evans en fer au Na Cl sous pression élevée d'oxygène, nous l'avons dépassé avec une pile au NH^4Cl (0,49 v.). A la pression atmosphérique, on trouve en moyenne 0,3 à 0,36 v., parfois 0,4 v. Il est à remarquer que la pile Pt (Na OH n/10) — Na Cl — Pt(Fe SO^4 n/10) dont la force électromotrice ne dépend que du Ph, donne aussi 0,45 v. environ.

Avant que la pile débite, on trouve des potentiels d'électrode de 0,66 à 0,72 v., dès que la pile commence à fonctionner, le potentiel électronégatif de la cathode décroît en valeur absolue, il est de 0,4 à 0,5 v.; tandis que le potentiel de l'anode croît en valeur absolue, de 0,7 à 0,8 v. Ces valeurs de potentiel d'électrode de fer dans la soude et dans un sel ferreux sont les mêmes que celles trouvées par d'autres auteurs (10, 11).

REMARQUES. — On peut aussi considérer la pile Evans comme un couple fer actif — fer passif, mais cela est une conception purement qualitative commode seulement pour un exposé élémentaire du phénomène, car il n'y a pas de potentiel défini pour le métal actif ou passif, mais des limites très vagues.

Il faut bien remarquer que le potentiel du fer dépend aussi des gaz dans la solution, par exemple le passage de l'H^2 rend le métal plus électronégatif, l'O^2 même à l'état de traces plus électropositif.

Mécanisme de formation de la pile Evans.

Ce que nous avons vu sur la polarisation des piles Evans par effet tampon, ainsi que le fait que la force électromotrice de cette pile atteint son maximum seulement après la formation des compartiments basiques et acides autour des électrodes, nous a fait penser que cet élément était une pile à différence de concentration en ions H^+. Mais tout cela ne nous explique pas la formation de la chaîne Fe aéré (Na OH) — Fe non aéré (Fe Cl^2).

Il est permis de supposer que lorsqu'on place une plaque de fer dans l'eau pure, il y a émission d'ions ferreux dans la liqueur et que la plaque de fer se recouvre d'hydrogène adsorbé d'après les réactions : $Fe \rightleftarrows Fe^{++} + 2\,e$ et l'ion H^+ vient se décharger d'après la réaction $H^+ + e = H$ (adsorbé).

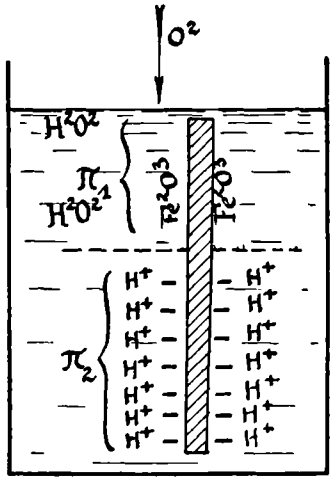


Fig. 18. — Formation d'une différence de potentiel entre les zones aérées et non aérées du fer plongé dans l'eau

Si maintenant nous faisons arriver de l'oxygène sur une partie de la plaque métallique, il va se produire une combustion de l'hydrogène avec formation d'eau oxygénée, comme nous l'avons démontré. On peut donc déjà concevoir la création d'une différence de potentiel entre la partie métallique recouverte d'hydrogène et celle qui ne l'est plus. Dans une deuxième phase, il est logique d'admettre avec EVANS (7) qu'il se forme une pellicule d'oxyde sur la partie non recouverte par l'H (v. *fig.* 18). On aurait donc une force électromotrice Fer (Oxygène) — Fer (Hydrogène) qui provoquerait l'électrolyse de l'eau, si on la rend conductrice avec du Na Cl, par exemple, la force électromotrice initiale suffit pour décharger des ions Na^+ dans la zone aérée, des ions Cl^1 dans la partie non aérée, la soude et le chlorure ferreux en s'accumulant autour des électrodes établissent des forces électromotrices qui s'ajoutent à celles provoquées par l'oxygène. A ce moment, l'oxygène ne joue plus que son rôle habituel de dépolarisant dans le fonctionnement de la pile, c'est-à-dire qu'il se combine à l'H ou aux cations (Na, Mg, par exemple) déchargés sur la cathode.

CONCLUSIONS

En résumé, nous avons vu le rôle capital de l'oxygène dans la corrosion des métaux dans les solutions salines neutres. Ces faits sont bien expliqués par nos études sur le fonctionnement des piles galvaniques et des piles Evans. Nous avons surtout décrit dans ce chapitre nos expériences avec le fer et tout à fait incidemment quelques expériences sur les duralumins. Nous reviendrons sur le mécanisme de corrosion des duralumins dans le chapitre sur les essais mécaniques sur métaux corrodés.

ANNEXE AU CHAPITRE IV

CORROSION des MÉTAUX par les CATIONS des ÉLECTROLYTES BINAIRES

Si le métal est attaquable par une solution basique, comme le duralumin et le zinc par la soude, ou le cuivre par l'ammoniac, cette attaque des cathodes se superpose aux corrosions anodiques par effet Evans et par piles galvaniques. Ceci explique que le chlorure d'ammonium, par l'intermédiaire de l'NH^4OH formé par effet Evans attaque particulièrement les métaux cuivreux, tandis que le chlorure de sodium n'exerce qu'une légère action corrosive sur ce métal, le cuivre étant peu attaquable par la soude. Un autre exemple est la corrosion du zinc et du duralumin par les solutions de Na Cl ou de KCl; dans ce cas, ce sont la soude et la potasse développées qui les attaquent fortement aux cathodes.

Le tableau 9 démontre cet effet particulier.

TABLEAU 9

Corrosion des métaux par les cations des électrolytes binaires

NATURE DU MÉTAL	LIQUEUR ET PROCÉDÉ D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS en g/m²
Cuivre rouge.....	Na Cl n/2 sous 25 kg O^2	2
Cuivre rouge.....	NH^4 Cl n/2 sous 25 kg O^2	70
Zinc.....	Na Cl n/2 sous 25 kg O^2	55
Zinc.....	NH^4 Cl n/2 sous 25 kg O^2	15,6

On peut aussi se servir de l'essai électrochimique pour démontrer l'attaque par les alcalis. Par exemple, deux plaquettes de duralumin, l'une entourée de Na OH n/10 et l'autre d'une solution de Na Cl, forment une pile. L'électrode qui plonge dans la soude est l'anode, elle se dissout; le débit initial est assez fort, de 1 m. a. pour deux plaquettes de 10×20 mm., et diminue ensuite, on peut le maintenir un peu plus longtemps par agitation, ce qui facilite la diffusion de la soude.

Bibliographie.

(1) A. GIRARD et G. CHAUDRON, *Comp. Rend.*, t. 192, p. 97 (1931); t. 193, p. 1.419 (1931).

(2) J. HUGGETT et G. CHAUDRON, *Compt. Rend.*, t. 188, p. 694 (1928).

(3) E. HERZOG et G. CHAUDRON, *Korr. Met.*, t. 6, p. 170 et t. 7, p. 1.

(4) E. MAASS et E. LIEBREICH, *Korr. Met.* t. 6, p. 172 et t. 7, p. 2.

(5) U. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* (1927), p. 1.029 et *Nature*, 126, p. 130.

(6) DONKER et DENG, *Korr. Met.* (1927), t. 3, p. 217.

(7) U. R. EVANS, *J.Chem. Soc.* (1929), p. 92.

(8) E. HERZOG et G. CHAUDRON, *Comp. Rend.* (1930), t. 190, p. 1.189.

(9) Mc AULAY et S. H. BASTOW, *J. Chem. Soc.* (1929), p. 1 et 85.

(10) F. HABER et GOLDSCHMIDT, *Zt. Elektroch* (1906), 12, p. 59 et 61.

CHAPITRE V

MÉTHODES de PROTECTION du FER et du DURALUMIN CONTRE l'ACTION des EAUX AÉRÉES

Nous avons vu au chapitre III que certains électrolytes polarisent les piles, c'est-à-dire qu'ils provoquent une diminution des forces électromotrices. Nous exposons ici comment nous avons appliqué les résultats de ces recherches à l'étude de la protection des métaux.

Dans ce chapitre, nous traiterons d'abord la protection obtenue par la composition de l'électrolyte aéré; nous divisons ce paragraphe en deux parties suivant que la protection est obtenue par des cations ou des anions.

Nous verrons ensuite que l'on peut obtenir des effets analogues, en provoquant le même phénomène par l'incorporation au métal d'additions qui, lors de la corrosion, donnent des pellicules d'oxydes polarisants ou protecteurs. Nous dirons, dans ce cas, que le métal est autoprotégé.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES sur la PROTECTION des MÉTAUX au MOYEN des DÉPOTS POLARISANTS

La corrosion électrochimique des métaux peut être arrêtée ou considérablement diminuée par des dépôts pouvant se faire sur les parties fonctionnant comme cathodes ou anodes au cours de l'attaque. On peut envisager divers modes d'action de ces dépôts ou enduits, par exemple :

1° Il se produira un enduit plus ou moins isolant provoquant une augmentation considérable des résistances intérieures des piles qui tendraient à se former.

2° La pellicule se formant sur les électrodes provoque un rapprochement des potentiels, nous avons observé nettement ce cas dans l'étude du fonctionnement des piles Evans.

3° Le dépôt d'oxyde sur la cathode peut gêner l'accès de l'oxygène, donc empêcher la dépolarisation des éléments de pile formés sur la surface métallique.

4° Le dépôt d'oxyde sur la cathode intervient dans le processus chimique de la dépolarisation. Nous allons développer plus en détail ce dernier cas de protection, car une telle analyse peut peut-être conduire à la découverte de procédés nouveaux de protection.

Intervention des dépôts cathodiques dans le processus chimique de la dépolarisation.

Nous avons déjà dit que l'on pouvait résumer les réactions de dépolarisation de la façon suivante :

$$H^+ + e = H$$
$$2\,H + O^2 = H^2O^2.$$

Nous avons, en effet, constaté la présence d'eau oxygénée dans la zone cathodique de corrosion. En réalité, il y a lieu de penser que le mécanisme est beaucoup plus compliqué. Tout d'abord, il n'est pas invraisemblable de penser qu'il se produirait un peroxyde instable du type HO^2 suivant la réaction $H\,(Na) + O^2 = HO^2\,(NaO^2)$, ce qui serait en bon accord avec la théorie des peroxydes de Ch. Moureu et Ch. Dufraisse (1), ainsi qu'avec les expériences de F. Haber et Sachsse qui ont montré que l'on pouvait obtenir un composé de formule NaO^2 par oxydation des vapeurs de Na à 250° C (2). En supposant que l'on puisse obtenir un peroxyde de forme HO^2, on peut concevoir que ce composé puisse se décomposer suivant les corps en présence en eau et oxygène moléculaire. Il n'est pas impossible d'imaginer une protection partielle par une sorte d'effet antioxygène. En fait, nos expériences ne nous ont pas encore permis de vérifier ce point. Mais le peroxyde de HO^2 peut dépolariser et l'on peut obtenir de l'H^2O^2, laquelle encore a la possibilité de fixer 2 H pour donner de l'eau. Donc, en résumé, il faudrait pour une corrosion de 2 atomes bivalents une molécule d'oxygène :

$$\begin{aligned} H + O^2 &= HO^2 \\ HO^2 + H &= H^2O^2 \\ H^2O^2 + 2\,H &= 2\,H^2O \\ \hline O^2 \rightarrow 4\,H &\rightarrow 2\,Me^{++} \end{aligned}$$

L'H^2O^2 étant capable de se fixer sur certains oxydes pour donner des persels inactifs pour la dépolarisation (exemples MgO^2, ZnO^2), on peut donc envisager aussi un procédé de protection partielle. D'autre part, comme nous l'avons déjà vu, l'H^2O^2 décomposée catalytiquement par un oxyde (MnO^2) donne de l'oxygène moléculaire sensiblement peu actif (v. ch. III, p. 20). On a là encore un autre procédé de protection partielle (1).

Ce que nous venons d'exposer sur ces deux cas de protection conduirait à une diminution de la corrosion tendant vers 50 %. En réalité, plusieurs effets favorables peuvent s'ajouter et l'on peut envisager une protection quasi parfaite.

---

(1) Même si on n'admet pas la formation du peroxyde HO^2 comme produit primaire, le fait de la formation de l'H^2O^2 subsiste et entraîne les conséquences développées.

PROTECTION du FER et du DURALUMIN par l'ÉLECTROLYTE

Action des cations.

Nous avons fait nos expériences sous pression élevée d'oxygène, le liquide d'attaque étant constitué par un mélange de Na Cl et du sel à étudier; nous

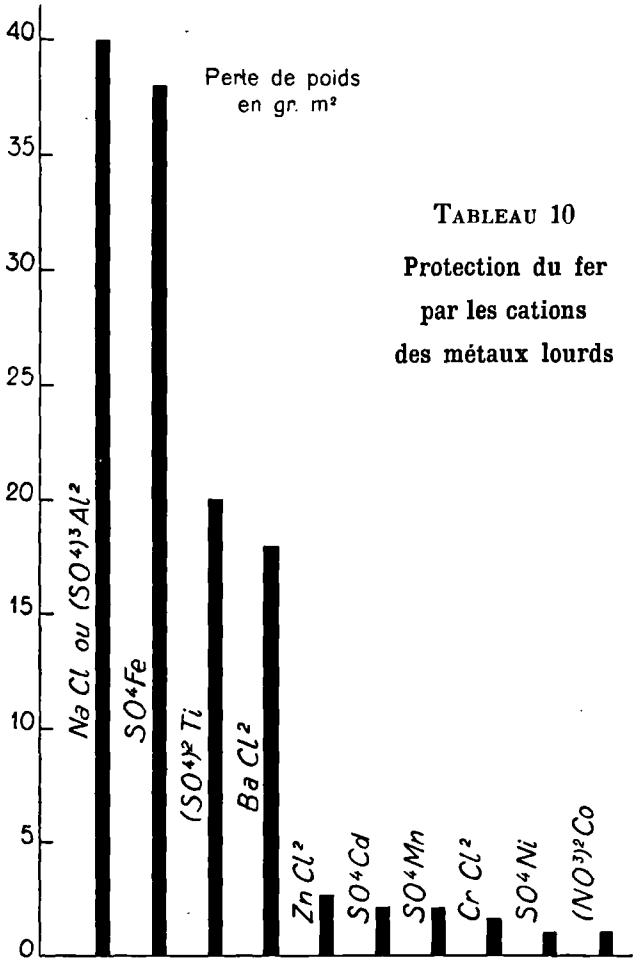


TABLEAU 10

Protection du fer par les cations des métaux lourds

avons immergé les échantillons verticalement (cas B, v. *fig.* 13), la durée des essais était de 24 heures.

D'après les résultats groupés dans les tableaux 10 et 11, il ressort que les cations : Zn^{II}, Cd^{II}, Mn^{III}, Cr^{III}, Ni^{II}, Co^{II}, Pb^{II}, protègent le fer et le duralumin contre l'action de la solution de Na Cl saturée sous 25 kg. d'oxygène (3). Dans

la majorité des cas, les pertes de poids n'atteignent que 5 % des valeurs correspondant à la corrosion provoquée par le Na Cl pur, la pression d'oxygène et le temps d'attaque étant les mêmes. Il est à remarquer que cette action est analogue dans deux cas distincts, l'un représentant l'attaque d'un métal pur (fer) et l'autre l'attaque d'un alliage hétérogène (duralumin). Dans ces deux exemples, des pellicules visibles produites par les cations se déposent sur les surfaces métalliques.

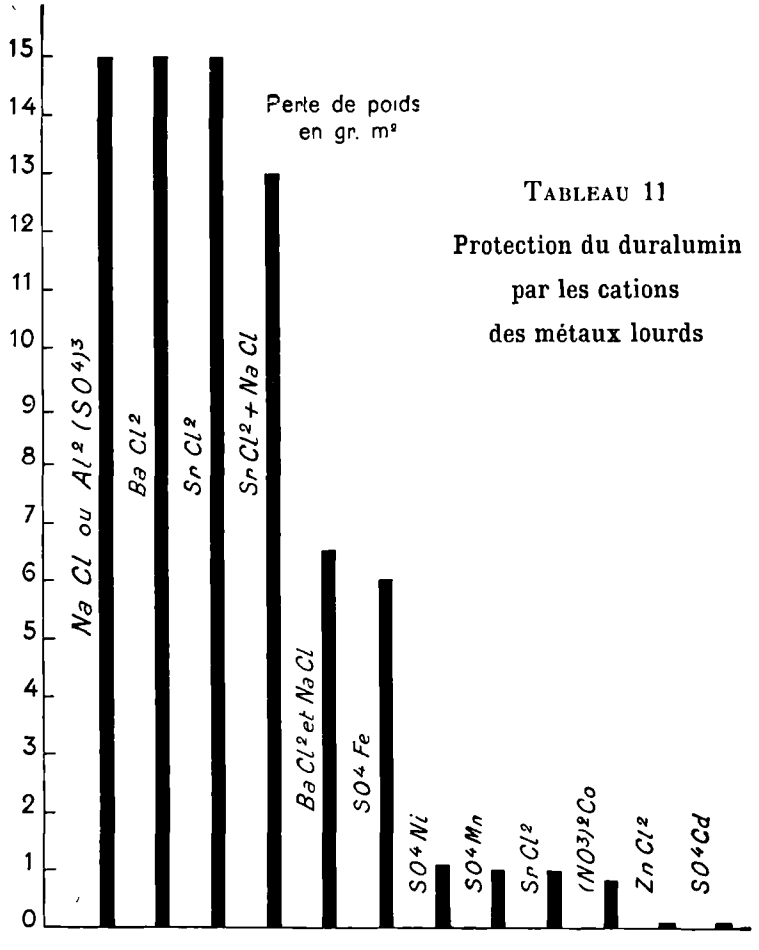


TABLEAU 11

Protection du duralumin par les cations des métaux lourds

Si l'on examine ces phénomènes au moyen de l'analyse électrochimique (c'est-à-dire avec la pile Evans pour le fer et avec la pile Al-Cu pour le duralumin), on voit qu'il s'agit d'un effet général de polarisation cathodique. La force électromotrice des piles polarisées est faible ou presque nulle, le potentiel de la cathode se rapprochant de celui de l'anode (exception faite du cas de la pellicule à l'oxyde de plomb qui anoblit le potentiel du fer). Le potentiel de la surface étant ainsi presque uniforme (v. chap. III, p. 23), les débits et la corrosion sont alors très faibles ou nulles.

Ce mode de protection est intéressant parce qu'il est facile à réaliser par

simple aération des solutions, on peut donc recommander les sels qui l'établissent comme corps protecteurs (3).

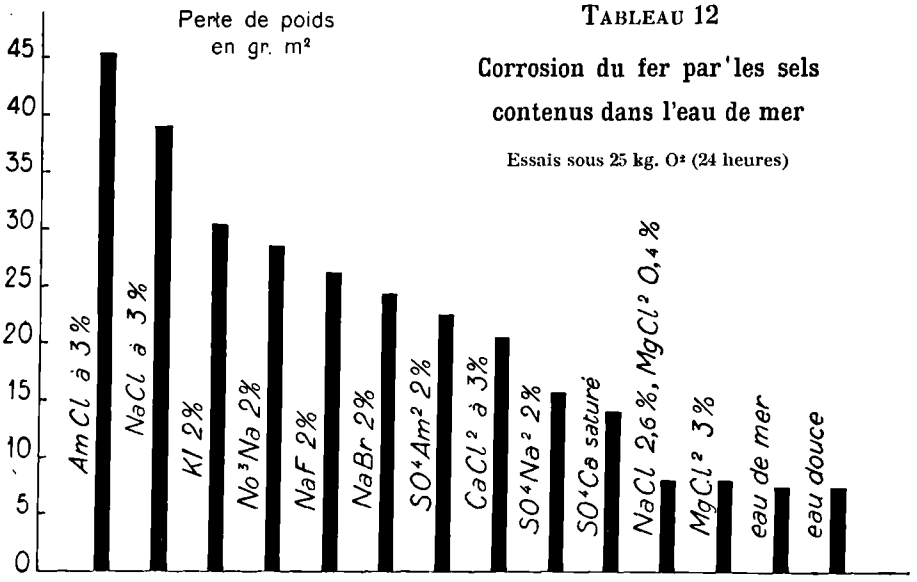


TABLEAU 12

Corrosion du fer par les sels contenus dans l'eau de mer

Essais sous 25 kg. O² (24 heures)

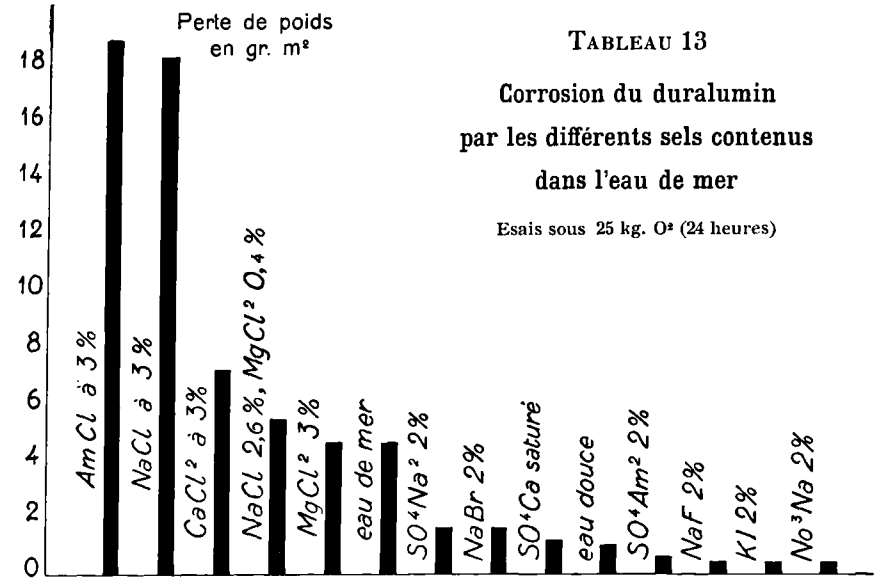


TABLEAU 13

Corrosion du duralumin par les différents sels contenus dans l'eau de mer

Esais sous 25 kg. O² (24 heures)

La corrosion du fer par le chlorure d'ammonium prouve bien qu'il s'agit d'une polarisation par dépôt; le chlorure d'ammonium dissout les oxydes hydratés de nickel, manganèse, magnésium et de zinc qu'on pourrait incorporer à sa solution et le fer s'y attaque même en leur présence, il n'y a plus ni protection, ni polarisation.

Action de l'eau de mer.

L'eau de mer est un électrolyte très complexe, les sels de sodium et de magnésium en constituent la plus grande partie. En électrolysant ce mélange de sels, il est évident que de la magnésie doit se déposer à la cathode, nous avons déjà indiqué que ce corps y exerce une action polarisante (v. chap. III, page 20).

En effet ,d'après les tableaux 12, 13 et 14, on constate que l'eau de mer

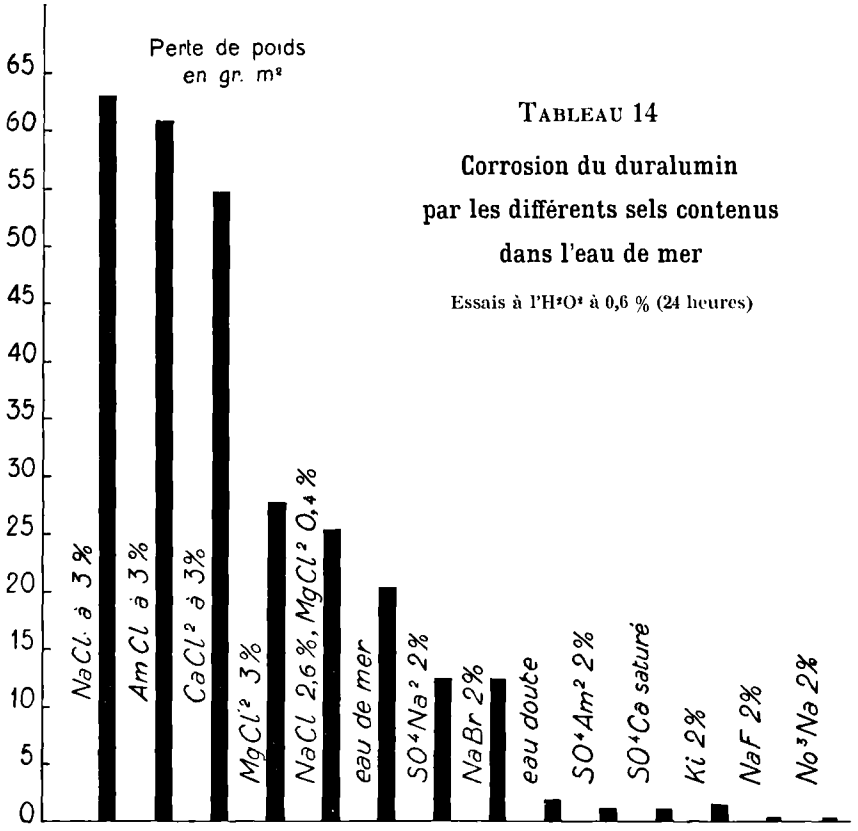


TABLEAU 14

Corrosion du duralumin par les différents sels contenus dans l'eau de mer

Essais à l'H²O² à 0,6 % (24 heures)

corrode le fer et le duralumin relativement peu par comparaison à une solution de Na Cl. Les cathodes de ces métaux se recouvrent de magnésie (et de chaux) qui les protège partiellement, ainsi la corrosion du fer est réduite de 60 % et celle du duralumin de 80 % par rapport à une solution de Na Cl pur. L'attaque des métaux dans l'eau de mer revient pratiquement à celle d'un mélange de sels de sodium et de magnésium, puisque les teneurs en autres sels protecteurs qui y sont contenus sont trop faibles pour pouvoir produire un effet de protection (fluorures, bromures, iodures, nitrates).

D'après le tableau 15, on voit que les résultats obtenus par les mesures pondérales confirment complètement les essais électrochimiques.

TABLEAU 15

Comparaison de l'action de l'eau de mer et du NaCl sur le fer et le duralumin

RÉACTIF D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS en gr./m² ESSAIS D'IMMERSIONS ET ÉMERSIONS alternées (15 jours)		DÉBIT EN MILLIAMPÈRES	
	Fer	Duralumin	ESSAIS de la pile Evans (Fer)	Pile Al-Cu (Duralumin)
Na Cl à 3 %.....	250 (= 100)	15 (= 100)	0,40 (= 100)	4,5 (= 100)
Eau de mer.....	90 (= 36)	(2 (= 13)	0,15 (= 38)	0,5 (= 1 λ)
Eau douce.....	25 (= 10)		0,03 (= 9)	

Il est à remarquer (v. les tableaux 12 et 13) que l'action protectrice de l'eau de mer est plus sensible dans les essais sous pression qu'avec ceux à la pression atmosphérique (essai d'immersions et émersions alternées et pile Evans). On peut attribuer cette différence à deux causes :

1° Sous pression élevée d'oxygène, il se forme à la cathode de grandes quantités de magnésie dans un temps très court et le dépôt est épais.

2° Le recouvrement de la cathode s'opère dans des circonstances favorables, attendu que le liquide n'est pas agité, ce qui améliore l'adhérence du dépôt.

Par contre, à la pression atmosphérique où l'on est toujours obligé d'agiter la solution, le dépôt ne recouvre pas aussi facilement et rapidement les cathodes et la protection est aussi moins efficace.

ACTIONS des ANIONS

On a fréquemment signalé que les solutions de chromates, de phosphates et d'autres sels protègent les métaux plongés dans les eaux aérées. Dans l'industrie, certains de ces composés sont utilisés pour la protection du fer; on n'a pas encore précisé les causes, ni analysé les facteurs qui interviennent dans ces phénomènes.

Nous avons étudié l'action des anions minéraux et organiques sur la corrosion du fer et du duralumin, en opérant comme dans l'étude précédente sur les cations. Dans les tableaux 16 et 17, sont groupés les résultats obtenus avec la méthode sous pression d'O^2. On arrive à la conclusion que les anions $CrO^{4''}$, $PO^{4'''}$, CN', $AsO^{4'''}$, $AsO^{3'''}$, $C^2O^{4''}$, $C^4H^4O^{6''}$ protègent le fer et le duralumin contre l'action du Na Cl et de l'O^2.

Comme chaque cas de protection présente des particularités, nous les traiterons séparément. En général, les anions polarisent les piles galvaniques et Evans par dépôt aux électrodes, dans le deuxième cas s'ajoute parfois un effet tampon, selon la nature de ces corps et les circonstances de l'expérience.

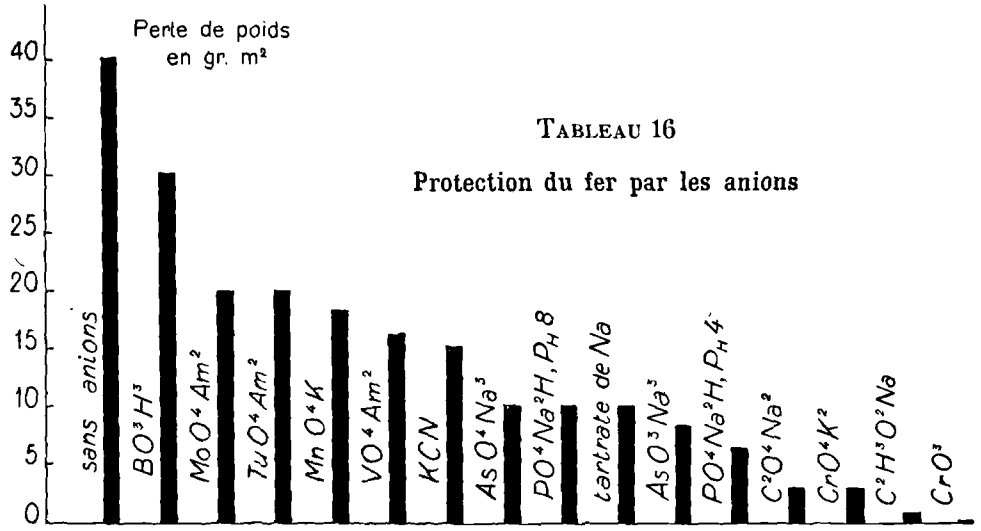


TABLEAU 16

Protection du fer par les anions

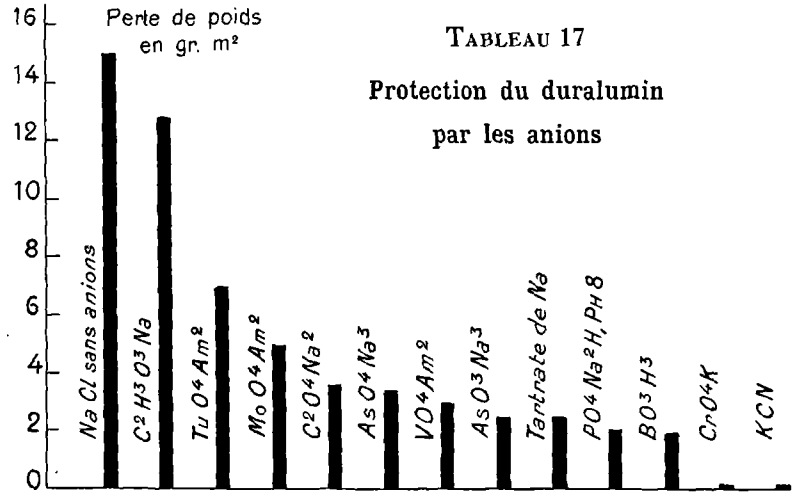


TABLEAU 17

Protection du duralumin par les anions

Cas des chromates et de l'acide chromique.

Le fer est passif ou inattaquable dans une solution de chromates ou d'acide chromique; son potentiel de dissolution serait dans ce cas électropositif par rapport à l'hydrogène (4).

Nous avons examiné la polarisation d'une pile Evans en fer dans une solution de Na Cl en présence de chromate de potassium ou d'acide chromique. Si l'on fait l'expérience avec des électrodes non formées, la pile ne débite pas du tout dans une solution d'acide chromique et de Na Cl. Par contre, dans une

solution de K^2CrO^4 et de Na Cl, un courant résiduel de 0,02 milliamp. persiste. Avec une pile formée, l'addition de CrO^3 produit une polarisation progressive, un dépôt épais et régulier recouvre l'anode, aussi le débit tombe-t-il lentement à zéro.

Pour protéger le fer et le duralumin dans les eaux salines, il est donc préférable de faire des additions d'acide chromique au lieu de chromates. En effet, avec ces derniers il se produit des corrosions locales (5); ils donnent un dépôt irrégulier qui adhère mal à la surface. Par contre, dans une solution qui contient de l'acide chromique, la surface du fer reste brillante, on ne voit ni pellicules, ni piqûres.

Cas des phosphates.

Comme précédemment, nous avons étudié l'action protectrice des phosphates au moyen de piles Evans pour le fer et avec la pile Al-Cu pour le duralumin.

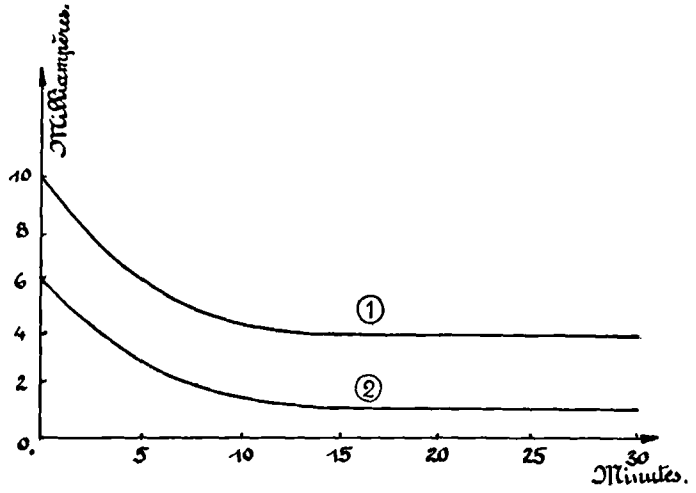


Fig. 19. — Polarisation de la pile Fer-Carbone dans une solution de NH^4Cl par le phosphate d'ammonium (essais sous 25 kg. O^2)
1. — Courbe de comparaison
2. — Effet de l'anion $PO^{4'''}$

La pile Al-Cu se polarise très lentement dans une solution de Na Cl et de Na^2HPO^4, il faut deux jours pour que le débit minimum s'établisse, la diminution est de 80 %; le dépôt recouvrant l'anode est épais, poreux et de mauvaise adhérence, ce qui concorde bien avec la médiocrité de son action protectrice observée dans les essais sous pression.

Dans le cas de la pile Evans en fer, le Ph de la solution exerce une influence importante sur la vitesse de polarisation. En solution acide (Ph = 5), le débit tombe rapidement, les deux électrodes se recouvrant de phosphate de fer, un faible courant résiduel de 0,02 m. a. persiste. Le potentiel de la cathode se rapproche de celui de l'anode et conserve cette valeur, même en circuit ouvert. En solution alcaline (Ph = 8), la pile se forme d'abord rapidement, sa force électromotrice atteint 0,35 v., puis elle commence à se polariser, le débit décroît

lentement pour se fixer à 0,06 m. a. (voir courbe 4, *fig.* 11); les dépôts formés sont irréguliers et de mauvaise adhérence. Ceci explique que la protection du fer varie beaucoup selon le Ph des solutions contenant des phosphates. En effet, d'après le tableau 16, on constate qu'en solution acide la protection est bien supérieure à celle obtenue dans une solution basique. Si l'on veut utiliser ce moyen de protection, il faut opérer en milieu légèrement acide; on peut aussi le recommander pour les solutions des sels ammoniacaux qui ne dissolvent pas la pellicule de phosphate. L'anode de la pile Fe-C se recouvre de phosphate, ce corps protège donc les aciers et fontes où ce couple cause des corrosions (voir *fig.* 19).

PROTECTION par EFFET TAMPON

Ce mode de protection est particulier aux piles Evans, les corps tampon en neutralisant leurs différences de Ph empêchent la formation des forces électromotrices qui en résultent.

Les borates et acétates créent cette polarisation, les phosphates, arséniates, oxalates, tartrates, citrates exercent à la fois un effet tampon et un effet de pellicule anodique, suivant les conditions de l'expérience.

La protection par la soude ou par les carbonates alcalins présente un cas particulier qui se rattache à ce genre de protection. En présence d'électrolytes (Na Cl, Na^2SO^4), l'action d'une solution de soude dépend de sa teneur et de la quantité de l'oxygène qui arrive par unité de temps dans la solution saline. Ainsi, un Ph = 10-11 suffit pour protéger des plaquettes de fer plongées dans une solution non agitée. Si l'on renouvele l'oxygène plus rapidement, par exemple par barbotage d'air, la corrosion recommence assez tôt, enfin sous pression élevée d'O^2, à 25 kg. par exemple, il faudra de grandes quantités de soude, 2 % de Na OH dans une solution de Na Cl n/2 pour une protection partielle du fer. Ce cas est analogue à l'action des corps tampon, qui ne protègent que pendant un certain temps, quand la zone utile de Ph est dépassée par suite du faible débit résiduel de la pile Evans, le débit, c'est-à-dire la corrosion se poursuivent (voir p. 16).

AUTOPROTECTION du FER et du DURALUMIN dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

Nous avons vu que les dépôts d'oxydes de certains métaux protègent le fer et le duralumin contre la corrosion électrochimique dans les eaux aérées et neutres. Il était logique de chercher à provoquer le même phénomène en choi-

sissant une composition appropriée pour le métal ou alliage, par exemple en lui incorporant des métaux qui, lors de la corrosion, donnent ces mêmes dépôts polarisants. Au cours de la corrosion, en effet, de tels métaux forment aux anodes des sels solubles qui, en diffusant vers les zones basiques (cathodiques), s'y précipitent sous forme d'hydrates et polarisent les cathodes.

A priori, on obtiendrait un cas idéal de protection par un recouvrement total et rapide de la surface métallique. La solution de ce problème se heurte à différentes difficultés :

a) L'addition du métal polarisant doit rester faible ou moyenne pour des raisons économiques ou autres, propriétés mécaniques par exemple, on ne pourra donc disposer que de traces de corps protecteurs qui n'auront pas la facilité de se répartir rapidement sur toute la surface métallique.

b) Les conditions pour la formation des pellicules ne sont pas toujours favorables, par exemple, si la diffusion des sels anodiques vers les cathodes est empêchée ou retardée, leur effet ne pourra être que très faible.

c) L'adhérence des pellicules peut aussi varier avec les conditions de la corrosion, par exemple suivant que le liquide est animé d'un mouvement rapide ou non.

Nous verrons encore que l'état physique, les traitements mécaniques et thermiques du métal peuvent augmenter ou diminuer dans de grandes limites l'effet protecteur des additions métalliques.

Dans cette étude, nous nous bornons de donner quelques exemples d'autoprotection du fer et du duralumin.

Dans le cas du fer, nous avons examiné quelques alliages courants à base de nickel ou de chrome, dont les propriétés mécaniques les rendent avantageux.

Dans le cas du duralumin, nous avons étudié l'influence d'additions de nickel et de zinc (variant entre 2, 3 et 5 %) qui permettent encore un laminage convenable.

PROTECTION du FER par ADDITION de CHROME ou de NICKEL

La composition des alliages étudiés est indiquée dans le tableau 18.

Nous avons employé de préférence l'essai d'immersions et émersions alternées, méthode se rapprochant le plus des conditions pratiques de corrosion. D'après le tableau 18 *a*, il résulte que le nickel réduit la corrosion du fer de 40-50 % dans l'eau de mer, le chrome également, jusqu'à 75 %. Il est à remarquer que les alliages contenant du chrome ont tendance de s'attaquer par piqûres, en particulier à l'eau douce. Les dépôts adhérant à la surface contiennent des oxydes hydratés de chrome ou de nickel, par exemple, à l'aide de dimethylglyoxine et d'ammoniac, on identifie facilement aux anodes la

présence du nickel, il s'agit donc bien d'un effet de protection partielle par dépôts polarisants.

Remarque. — L'écrouissage et les tensions internes favorisent, en général, la tendance à l'oxydation électrochimique. En effet, après un recuit de plusieurs heures à 900° C, des tôles en fer armco se corrodent de 30 % de moins dans les solutions salines par rapport aux tôles non recuites. Nous étudions actuellement d'une manière systématique l'influence des différents facteurs provenant de l'état physique des alliages ferreux sur la corrosion.

Tableau 18

Composition des alliages de fer étudiés

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	NICKEL	CHROME	CARBONE	MANGANÈSE	CUIVRE
1.....		2,35	0,07	0,13	1,10
2.....	3,12		0,07	0,41	
3.....	3,02	0,72	0,09	0,34	
4.....		6,01	0,10	Traces	
5.....	1,9		0,068		
6.....	6,0		0,075		

PROTECTION du DURALUMIN par ADDITION de ZINC et de NICKEL

Nous avons étudié l'influence d'addition de zinc et de nickel sur la corrosion du duralumin dans l'eau de mer. La composition de ces alliages et leurs propriétés mécaniques sont indiquées dans les tableaux 19 et 19 *a*.

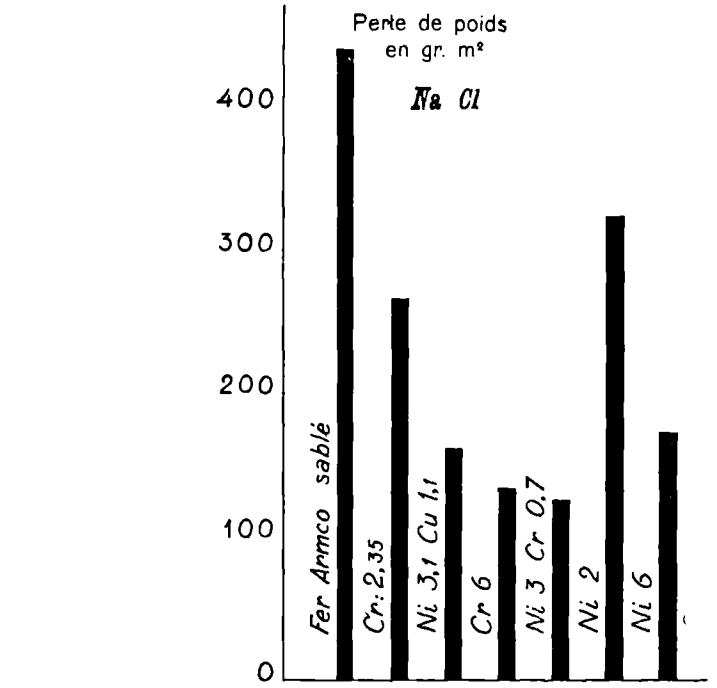
Tableau 19

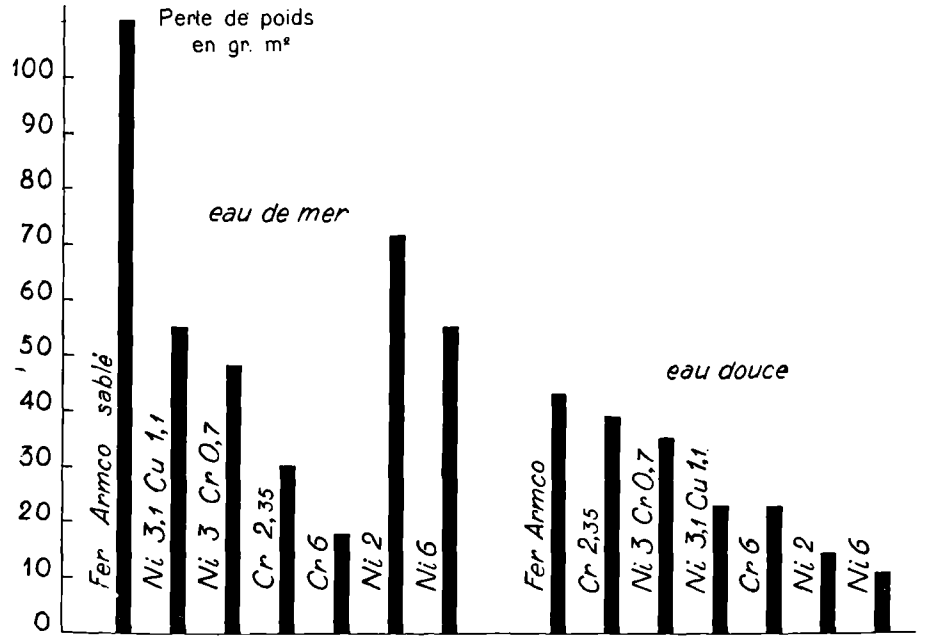
Composition chimique des duralumins au zinc et au nickel

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	CUIVRE	ZINC	NICKEL	MAGNÉSIUM	MANGANÈSE	SILICIUM	FER
1.....	4		2,88	1,50		0,18	0,39
2.....	3,95	5		1,44		0,18	0,41
3.....	4,07	3,03		1,50	1,04	0,4	0,38
4.....	4,02	2,90		1,52		0,41	0,41
5.....	4	1,93	1,92	1,48		0,39	0,39

TABLEAU 18*a*

Protection du fer par addition de Cr ou de Ni





Essais d'immersions et d'emersions alternées. — Durée de l'attaque : 15 jours

TABLEAU 19 *a*

Propriétés mécaniques des duralumins contenant du zinc et du nickel

Tôles de 1 mm. d'épaisseur, recuites à 400° C. et trempées de 500°-20° C.

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	NATURE DE L'ADDITION	ALLONGEMENT A en %	CHARGE DE RUPTURE en kg mm²
1	3 % de Ni	14-16	33-35
2	5 % de Zn	18-21	42
3	3 % de Zn et 1 % de Mn	17-18	37-38
4	3 % de Zn	20	40-42
5	2 % de Ni et 2 % de Zn	11-13	44-48

A l'état brut de laminage, tous ces alliages se corrodent moins que le duralumin, mais subissent des altérations rapides des propriétés mécaniques par la corrosion intercristalline, exception faite de l'alliage à 3 % de nickel qui a conservé ses propriétés mécaniques dans les mêmes conditions d'attaque (voir tableau 20).

TABLEAU 20

Corrosion des duralumins contenant du nickel et du zinc dans l'eau de mer

Essai d'immersions et émersions alternées.
Durée de l'essai : 5 jours.
Tôles brutes de laminage, 1 mm. d'épaisseur.

NUMÉRO de L'ALLIAGE	NATURE DES ADDITIONS	PERTE DE POIDS en g m²	DIMINUTION de L'ALLONGEMENT en %	DIMINUTION DE LA CHARGE de rupture en %
1	3 % de Ni.....	0,85	00	0
5	2 % de Ni et 2 % de Zn....	0,25	50	25
4	3 % de Zn.....	0,50	70	28
2	5 % de Zn.....	0,75	70	15
3	3 % de Zn et 1 % de Mn....	0,40	26,	10
	Duralumin normal	1,60	50	25

Nous avons pensé que cette attaque intercristalline était favorisée par les tensions internes restant après le laminage (1). Nous avons donc recuit tous ces alliages et des témoins en duralumin à 400°-420° C, puis trempé de 500°520° C dans l'eau à 20° C et laisser vieillir pendant 5 jours. On constate d'après le

(1) Ce qui correspond à des déformations du réseau

tableau 21 que pour un recuit court, de une heure, certains parmi ces alliages résistent assez bien même aux attaques prolongées (21 jours), en particulier l'alliage à 3 % de Ni, à 3 % de Zn et à 2 % de Ni et 2 % de Zn (n° 1, 4 et 5). Le duralumin ayant subi le même traitement thermique montre pour le même temps d'attaque des altérations graves des propriétés mécaniques, également les alliages à 5 % de Zn et à 3 % de Zn et 1 % de Mn (n° 2 et 3).

TABLEAU 21

Corrosion des duralumins contenant du nickel et du zinc dans l'eau de mer

Influence du recuit

Recuit de une heure à 400° C, puis trempe de 500° à 20° C.
Essais sous pression élevée d'oxygène.
Réactif : eau de mer. Température : 14-18° C.
Durée des essais : 5 jours. Pression : 30 kg. O^2.

NUMÉRO de L'ALLIAGE	NATURE DES ADDITIONS	PERTE DE POIDS en g/m²	DIMINUTION de L'ALLONGEMENT en %	DIMINUTION DE LA CHARGE de rupture en %
5	2 % de Ni et 2 % de Zn.....	9-10	0	0-5
4	3 % de Zn.....	14-15	20	0
1	3 % de Ni.....	7-8	40	6
2	5 % de Zn.....	27	35-50	20
3	3 % de Zn et 1 % de Mn....	6,6-8,0	70	20
	Duralumin normal	14,4	65	20

TABLEAU 21 *a*

Essais d'émersions et immersions alternées

Réactif : eau de mer.
Durée des essais : 21 jours. Température : 14-18° C.

NUMÉRO de L'ALLIAGE	NATURE DES ADDITIONS	PERTE DE POIDS en g/m²	DIMINUTION de L'ALLONGEMENT en %	DIMINUTION DE LA CHARGE en rupture en %
5	2 % de Ni et 2 % de Zn.....	1,6	0	0-5
1	3 % de Ni.....	2	10	10
4	3 % de Zn.....	1,2	10	10
2	5 % de Zn.....	2,4	35	15
3	3 % de Zn et 1 % de Mn....	1,9	44	10
	Duralumin normal	4,8	60	20

Dans le cas d'un recuit très long, par exemple de 22 heures à 400° C avec trempe et vieillissement comme dans le cas précédent, la perte de poids croît sensiblement, mais les propriétés mécaniques n'en sont pas plus affectées (voir tableau 22); le classement de ces alliages reste le même.

TABLEAU 22

Corrosion des duralumins contenant du nickel et du zinc dans l'eau de mer

Influence du recuit

Recuit de 22 heures à 400° C, suivi d'une trempe de 500-20° C.
Essais d'immersions et émersions alternées.
Durée des essais : 21 jours.
Tôles de 1 mm. d'épaisseur.

NUMÉRO de L'ALLIAGE	NATURE DES ADDITIONS	PERTE DE POIDS en g/m²	DIMINUTION de L'ALLONGEMENT	DIMINUTION DE LA CHARGE de rupture en %
1	3 % de Ni.....	2	00	6
5	2 % de Ni et 2 % de Zn	3,7	0	10
4	3 % de Zn.....	3,3	15	8
2	5 % de Zn.....	3,5	50	15
3	3 % de Zn et 1 % de Mn....	4,0	35	11
	Duralumin normal	5,8	60	20

Ces résultats préliminaires semblent montrer l'influence favorable de l'addition de nickel au duralumin, autant par la diminution de la perte de poids que par la conservation des propriétés mécaniques après corrosion. Le recuit améliore la résistance de tous ces alliages à la corrosion intercristalline.

Nous poursuivons ces recherches d'une manière systématique pour établir le constituant le plus convenable empêchant la corrosion intercristalline des duralumins à haute résistance mécanique.

CONCLUSIONS

Notre étude sur la polarisation et dépolarisation des piles a permis des applications nombreuses pour la protection des métaux, en particulier la protection par addition à la solution saline d'attaque et nous avons ainsi une explication entièrement satisfaisante de l'action atténuée de l'eau de mer par rapport à une liqueur de Na Cl pur.

Ces dépôts protecteurs qui se forment dans ces expériences provoquent une uniformisation du potentiel des surfaces attaquées, effet digne d'être remarqué, on peut somme toute protéger une surface par une pellicule électronégative à la condition que cet enduit soit adhérent.

En ce qui concerne les métaux autoprotégés par de faibles additions susceptibles de se dissoudre et de former les pellicules protectrices précédentes, nous avons indiqué un certain nombre d'exemples nets. Ce que nous avons dit sur la protection par enduit cathodique fait penser qu'il y a encore beaucoup à travailler sur cette question, nous n'avons pu qu'effleurer certains points, en particulier en ce qui concerne la protection par une sorte d'effet antioxygène, c'est-à-dire par destruction des peroxydes formés sur les surfaces cathodiques.

Bibliographie.

(1) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *IIe Congrès Solvay* (1926), p. 527.

(2) F. Haber et G. Sachsse, *Zt. Phys. Chem.* (1931), p. 831.

(3) E. Herzog et G. Chaudron, *Compt. Rend.* (1930), t. 190, p. 1.189; (1931), t. 193, p. 587.

(4) W. Muthmann et F. Fraunberger, *Ber. Bayr. Akad.* (1904), 34, p. 238.

CHAPITRE VI

Les ESSAIS MÉCANIQUES sur MÉTAUX CORRODÉS et les DIFFÉRENTS MODES d'ATTAQUE[1]

A priori, nous pouvons penser que l'attaque d'un métal peut se faire soit par attaque uniforme, dans ce cas on observe une diminution de diamètre ou d'épaisseur de l'échantillon corrodé; soit par une attaque localisée qui peut produire des cavités plus ou moins profondes qui se terminent par des cônes plus ou moins aigus ; ou encore par corrosion intercristalline séparant les grains du métal.

Les effets sur les propriétés mécaniques de ces différents mode de corrosion sont évidents, nous allons étudier en détail ces divers cas.

ATTAQUE UNIFORME

On constate que ce mode d'attaque ne modifie pas les propriétés mécaniques (voir tableau 23). L'allongement reste constant, la charge de rupture de traction par unité de surface (kg./mm²) ne varie pas non plus. La loi de similitude des éprouvettes s'applique dans ce cas, les charges de rupture calculées d'après la diminution de la section causée par la corrosion concordent avec celles qu'on trouve expérimentalement.

On peut encore, par l'essai d'emboutissage, caractériser l'attaque uniforme, en considérant le rapport de la diminution de la charge de rupture ΔF en %, à la diminution de l'épaisseur de la tôle essayée, rapport que l'on remplace pratiquement par $\frac{\Delta F}{\Delta M}$ où ΔM est la diminution du poids en % de l'éprouvette essayée. Ce rapport reste très voisin de 1, même dans le cas des corrosions atteignant 20-30 % du poids du flan (1,2) (voir tableau 23).

ATTAQUE LOCALE par ENTAILLES

Si l'attaque est développée par points ou par piqûres, la section est affaiblie seulement en certains endroits, la plus grande partie de la pièce restant intacte. Les planches II, III, IV montrent des échantillons où ces attaques se sont développées par points et en profondeur.

TABLEAU 23

Exemples d'attaque uniforme

(Essais de traction sur tôles de 1,5 mm. d'épaisseur).

NATURE DU METAL ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES TÉMOINS	REACTIF D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS en %	DIMINUTION DE LA CHARGE DE RUPTURE Δ R %	DIMINUTION DE L'ALLONGEMENT Δ A %
Aluminium pur laminé	$H^2 O^2$-Na Cl à 1 %	0,5-2	3,3	0
R = 14,5 — 16 kg/mm.²	Na OH à 5 %	33-34	0,6	0-10
A = 5,5 — 7 %	H Cl 5 %	14,7	0	0
Aluminium pur recuit	$H^2 O^2$-Na Cl à 1 %	1,6	0	6
R = 7,5 — 8 kg/mm²	Na OH à 5 %	12	0	5
A = 43 %	HCl à 5 %	7,8	0	5
Duralumim				
R = 40 kg/mm²	Na OH à 5 %	8,6	0	0
A = 18-20 %				
Superduralumin				
R = 48 kg/mm²	Na OH à 5 %	12	0	0
A = 20 %				
Anticorrodal A				
R = 28 kg/mm²	Na OH à 5 %	8,5	0	0
A = 20 %				
Anticorrodal B				
R = 34 kg/mm²	Na OH à 5 %	12,2	0	0
A = 12-14 %				
Acier doux				
R = 30-33 kg/mm²	$H^2 O^2$-Na Cl à 1 %	10,5	0	0
A = 31-33 %				
Cuivre rouge				
R = 20-22 kg/mm²	HNO^3, HCl	12,7	0	0
A = 50 %				

TABLEAU 23 *(a)*

Exemple d'attaque uniforme

(Essais d'emboutissage).

NATURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU MÉTAL	RÉACTIF D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS en % Δm %	DIMINUTION DE LA CHARGE DE RUPTURE ΔF %	RAPPORT $\frac{\Delta F}{\Delta M}$ %
Aluminium laminé, tôle de 2 mm.; F = 830 kg.	H^2O^2-Na Cl à 1 %	3	0	—
Duralumin, tôle de 2 mm.; F = 1250 1300 kg.	Na OH à 5 %	24,4	28	1,14
Superduralumin, tôle de 1,5 mm.; F = 500 — 950 kg.	Na OH à 5 %	17	19	1,1
Anticorrodal A, tôle de 1,5 mm.; F = 1010 — 1050 kg.	Na OH à 5 %	7	7	1
Anticorrodal B, tôle de 1,5 mm.; F = 725 kg.	Na OH à 5 %	11	10,4	1

Sur l'effet entaille.

Depuis les travaux de BARBA (3), CONSIDÈRE (4), FRÉMONT (5), on sait qu'une entaille circulaire sur une barre d'acier diminue l'allongement, tandis qu'elle pourrait augmenter la limite élastique et la charge de rupture. De nombreuses études ont été publiées sur ce phénomène. On a constaté par exemple qu'il existe une relation étroite entre l'angle de l'entaille et les propriétés mécaniques (8); lorsque cet angle ne mesure que quelques degrés, l'allongement diminue avec lui pour tomber finalement à zéro; dans ce cas, la charge de rupture devient une charge de déchirement. Cet effet s'observe non seulement avec les cristaux des métaux, mais aussi avec les cristaux minéraux.

JOFFÉ et ses élèves (6, 7) ont constaté que des cristaux de sel gemme à l'état sec se brisent sous une charge de 0,5 kg./mm², alors que mouillés la rupture se produit sous 30 à 160 kg./mm². Ce fait s'explique par la nature de l'édifice cristallin qui est, d'après la théorie de HAÜY, formé de petits éléments de cristaux. A la surface, les interstices entre les cristaux donnent lieu à des fissures ou crevasses qui agissent par effet d'entaille. Pendant qu'on exerce l'effort de traction, les cristaux glissent les uns par rapport aux autres, ce qui provoque encore des entailles à la surface extérieure. Si le cristal est mouillé, l'eau efface ces aspérités, le cristal tout entier est lisse, aussi la charge de rupture mesurée s'approche-t-elle de celle calculée par la théorie électronique des réseaux cristallins pour une force de cohésion des cristaux qui serait de 200 kg./mm².

Notre cas de corrosion étant particulier, les entailles assez irrégulières,

affectant la forme de trous, nous avons cherché à imiter ce mode d'altération en ménageant de petites cavités de profondeur variable à la surface des éprouvettes de traction, le tableau 24 résume ces expériences.

TABLEAU 24

Influence des altérations de la surface des métaux sur les propriétés mécaniques

NATURE DU MÉTAL	TROUS		CHARGE de rupture kg.-mm²	LIMITE élastique kg.-mm²	ALLONGEMENT %
	Nombre	Profondeur			
		mm.			
Acier doux, tôle de 1,5 mm. d'épaisseur, témoins sans trous.....			30—32	15—16	31—33
	8-12	0,2	30	16	24
Cuivre rouge, tôle de 1,5 mm. d'épaisseur, témoins sans trous.....			20—22	—	50
	8	0,2	20	—	25
Aluminium laminé, tôle de 2,0 mm. d'épaisseur, témoins sans trous.....			15,0	—	6,0
	6	0,2	15,0	—	3,5
Alliage Al-Cu, tôle de 2,0 mm. d'épaisseur, témoins sans trous.....			32,5	—	20,0
	13	0,2	31,0	—	10,9
	22	0,2	30,3	—	11,0
	13	0,5	24,0	—	4,5
	22	0,5	21,3	—	4,5

Il en résulte qu'une entaille moyenne n'agit que sur l'allongement (1), la charge de rupture restant constante, par exemple, si l'entaille s'étend sur 20 % de l'épaisseur de la tôle, l'allongement baisse de 50 %; si elle s'étend sur 50 %, la diminution de l'allongement atteint 80 % et celle de la charge de rupture 30 % environ. Dans une certaine limite, le nombre des trous ne fait varier que la charge de rupture et reste sans influence sur l'allongement.

L'étude détaillée de l'effet entaille dépasse le cadre de cette étude, il n'a pour nous que la valeur d'un argument pour démontrer les analogies entre les effets produits par attaque chimique d'une part, et lésion mécanique d'autre part.

Retour des propriétés mécaniques des éprouvettes corrodées par polissage.

Une autre preuve à l'appui de l'hypothèse que les attaques locales jouent le rôle d'entailles nous est donnée par l'expérience suivante : la charge de rupture et l'allongement d'une éprouvette de traction corrodée en duralumin ($H^2O^2 + NaCl$) reprennent leurs valeurs normales si l'on efface les irrégularités de surface par polissage (voir tableau 25).

Les corrosions localisées pénètrent profondément dans les tôles, par exemple, elles peuvent s'étendre sur 20 % de l'épaisseur d'une tôle de 4 mm. ou sur 80 % de l'épaisseur d'une tôle de 1 mm. après 5 jours d'attaque au mélange eau de mer + H^2O^2 à 0,3 %.

TABLEAU 25

Influence du polissage après altération de la surface

Tôle de duralumin de 3-4 mm. d'épaisseur R = 41-42 kg/mm² : A = 18-20 %

NATURE DE L'ALTÉRATION	APRÈS ALTÉRATION		APRÈS POLISSAGE	
	R = kg/mm²	A %	R = kg/mm²	A %
Mécanique	42—36	14—6	42—41	19—18
Corrosion par l'eau de mer et H^2O^2	36—38	10—12	41—40	18

Application des essais mécaniques à l'étude de la corrosion locale.

Dans le cas des corrosions locales, l'attaque chimique proprement dite est faible, de l'ordre de 0,1 à 3 %. Suivant la profondeur des piqûres, on peut distinguer deux stades dans cette altération.

a) Pour des entailles (piqûres) qui s'étendent sur un tiers de l'épaisseur, l'allongement de traction seul diminue, la charge de rupture n'est pas sensiblement altérée. Les chiffres calculés d'après la perte de poids et ceux trouvés expérimentalement ne s'écartent que de 5 %. Le rapport $\frac{\Delta F}{\Delta M}$ % dépasse 1,3 et atteint des chiffres élevés, une charge relativement faible suffit pour produire la rupture de la tôle, quoique son épaisseur n'ait pas pratiquement diminuée.

b) Pour des piqûres atteignant plus d'un tiers de l'épaisseur de la tôle, la charge de rupture est abaissée, les mesures sont en désaccord avec les valeurs calculées d'après la perte de poids. Donc, la loi de similitude des éprouvettes ne s'applique plus, l'allongement de traction est presque nul (voir les tableaux 26 et 27).

CORROSION LOCALE du DURALUMIN[1]

Dans certains cas de corrosion du duralumin, la diminution particulière de l'allongement par effet entaille sans changement de la charge de rupture de traction met en évidence les attaques par piqûres (v. planche V). En effet, il serait difficile à concevoir qu'une corrosion intercristalline, une altération des joints des cristaux, n'ait pas de conséquences dangereuses aussi pour la charge de rupture.

REMARQUE. — Pour réveler plus facilement les points où l'attaque commence, nous avons attaqué dans une solution de NaCl sous 25 kg. O^2 des plaquettes d'aluminium et une plaquette d'alliage Al-Cu (3,3 %). Les photographies sur la planche VI montrent que les amas d'alumine sont répartis dans les cristaux.

(1) DESCH (10) pense que l'attaque localisée du duralumin est provoquée par le composé $CuAl^2$ qui se précipite de la solution solide Al-Cu. $CuAl^2$ joue le rôle de cathode par rapport à la solution solide.

TABLEAU 26

Exemples d'attaque locale

(essais de traction)

NATURE ET PROPRIÉTÉS DU MÉTAL	RÉACTIF D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS en % Δm %	DIMINUTION DE LA CHARGE DE RUPTURE Δ R %	DIMINUTION DE L'ALLONGEMENT Δ A %
Aluminium 98,5, tôle de 1,5 mm. R = 17,5 kg/mm² A = 10,5 kg/mm²	H^2O^2, Na Cl à 1 %	2,4	7	84
Duralumin, tôle de 2 mm. R = 40 kg/mm² A = 20 %	H^2O^2, Na Cl à 1 % HCl à 5 % $CuSO^4$ à 10 %	2ε' 8 8	0 10 5	50 45 30
Superduralumin, tôle de 1,5 mm. R = 48 kg/mm² A = 20-18 %	H^2O^2, Na Cl à 1 % HCl à 5 % $CuSo^4$ à 5 %	4,5 5,5 6,0	10,4 23 12,5	60 86 50
Anticorrodal A, tôle de 1,5 mm. R = 28-30 kg/mm² A = 18-20 %	H^2O^2, Na Cl à 1 % HCl à 5 % $CuSo^4$ à 10 %	1,5 8,0 7,0	0 7 7	50 20 50
Anticorrodal B, tôle de 1,5 mm. R = 34-36 kg/mm² A = 12-14 %	H^2O^2, Na Cl à 1 % HCl à 5 % $CuSo^4$ à 5 %	1,0 26 6,5	0 15 9	50 44 45
Acier doux, tôle de 1,5 mm. R = 30-33 kg/mm² A = 31-33 %	$CuSo^4$ à 10 % HCl à 5 % *	23,5 11	0 6	22 28
Zinc, fils de 4 mm. de diamètre. R = 18-20 kg/mm² A = 86 %	H^2O^2, Na Cl à 1 % H^2SO^4 à 10 % $CuSO^4$ à 10 %	5,7 37 7,0	6 0 0	78 76 50
Aluminium 99,5 recuit, tôle 2 mm. R = 9 kg/mm² A = 35 %	$CuSO^4$ à 10 %	1,5	5	60

* Attaque intercristalline par l'H^2.

TABLEAU 27

Exemples d'attaque locale

(essais d'emboutissage)

NATURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU MÉTAL	RÉACTIF D'ATTAQUE	PERTE DE POIDS ΔM en %	DIMINUTION DE LA CHARGE DE RUPTURE ΔF %	RAPPORT $\frac{\Delta F}{\Delta M}$ %
Duralumin, tôle de 2 mm.; F = 1300 kg.	H^2O^2, Na Cl à 1 %	5	26	5,2
	HCl à 5 %	16	31	2
	$CuSO^4$ à 10 %	8,5	19	2,1
Superduralumin, tôle de 1,5 mm.; F = 900 kg.	H^2O^2, Na Cl à 1 %	10,6	45	4,5
	HCl à 5 %	7	30	4,4
Anticorrodal A, tôle de 1,5 mm.; F = 1010-1050 kg.	H^2O^2, Na Cl à 1 %	0,8	3	3,5 *
	HCl à 5 %	6	21	3,5
Anticorrodal B, tôle de 1,5 mm.; F = 725 kg.	H^2O^2, Na Cl à 1 %	0,9	5	4,5
	HCl à 5 %	7,1	21	3,0
	$CuSO^4$ à 10 %	5,0	43	8,6
Acier doux, tôle de 1,5 mm.; F = 1260-1300 kg.	$CuSO^4$ à 10 %	21,2	33	1,5
	HCl à 5 %	7	9	1,3

* Chiffre douteux, l'erreur expérimentale dans les mesures de la charge de rupture étant de l'ordre de 5 %.

CORROSION INTERCRISTALLINE du DURALUMIN

Dans nos essais de corrosion à l'eau de mer, nous avons pu remarquer que les tôles de duralumin peuvent, sans avoir subi une attaque superficielle appréciable, perdre parallèlement leur résistance à la rupture et leur allongement. Cet effet est déjà très marqué après 5 jours d'immersions et émersions alternées, la charge de rupture d'une tôle de 1 mm. d'épaisseur diminuant de 25 %, l'allongement de 50 %.

Depuis les travaux de SUTTON, SIDERY et LEWIS (9), on sait que l'on peut provoquer artificiellement après écrouissage des corrosions intercristallines très graves du duralumin. Nous avons donc supposé que certaines tôles de duralumin gardent encore après le laminage des tensions internes qui favorisent cette sorte de corrosion.

En effet, après un recuit de 2 heures à 450° C, suivi d'une trempe de 500° C à 20° C (eau froide) et vieillissement de 5 jours, la même tôle n'avait pas encore montré d'altération sensible au bout de 5 jours d'attaque (immersions alternées à l'eau de mer). Toutefois, après 21 jours d'attaque, la diminution des propriétés mécaniques devient notable, elle est de 60 % pour l'allon-

gement et de 20 % pour la charge de rupture. On peut donc retarder par recuit et trempe après laminage des tôles le développement de la corrosion intercristalline.

Le mécanisme de cette attaque fissurante reste obscur, nous avons cherché à voir si elle était dûe à l'action du chlore dégagé aux anodes ou à celle des bases et de l'hydrogène aux cathodes. A cette fin, nous avons électrolysé une solution de Na Cl ou d'eau de mer, les électrodes étant des éprouvettes de traction en duralumin. Pour imiter les conditions de corrosion, nous avons opéré avec des densités de courant très faibles, de 1/10 de milliamp. par cm^2, la tension aux bornes de l'accu étant de 1,9-2 volt.

Les essais de traction effectués avec ces électrodes montrent que, déjà après 48 heures d'électrolyse, l'anode perd 75 % de l'allongement et 20 à 25 % de la charge de rupture, tandis que la cathode conserve ses caractéristiques mécaniques initiales. Par contre, les mêmes essais n'ont pas fait varier les propriétés mécaniques des électrodes en aluminium pur (99,5 %). Ceci prouve que certains métaux additionnés à l'aluminium favorisent l'attaque entre les cristaux.

CONCLUSIONS

En résumé, les divers modes d'attaque sont décelés par la méthode des essais mécaniques. Nous verrons dans le chapitre suivant sur les essais de corrosion l'application des ces explications dans des mécanismes d'attaque, nul doute que les autres méthodes sont incapables d'exprimer par des chiffres l'importance des corrosions par piqûres et intercristallines qui sont si dangereuses dans la pratique. En définitive, ces conclusions montrent la nécessité d'employer les essais mécaniques pour apprécier l'altération des métaux après attaque (1).

Bibliographie.

(1) E. Herzog et G. Chaudron, *Congrès de Chimie Industrielle de juillet* (1928), *Chim. Ind.*, 21, p. 335.

(2) E. Herzog et G. Chaudron, *C. R.*, t. 189, p. 1.087 (1929).

(3) Barba, *Bulletin de la Société des Ingénieurs Civils*, Paris (1880) p. 708.

(4) Considère, *Annales des Ponts et Chaussées* (1885), p. 732.

(5) Frémont, *L'essai de traction*, Paris (1927), p. 144.

(6) Joffé, *The physics of cristals*, New-York (1928), Mc Graw Hill, p. 59.

(7) E. Muller, *Zt. Physik* 35, p. 223 (1924).

(8) Griffith, *Proc. Intern. Cong. Applied Mechanics*, Delft, p. 55 (1924).

(9) Sutton, Sidery, Lewis, *Inst. of Metals*, advance copy no 1932.

(10) C. H. Desch, *Trans. Farad. Soc.* (1915), 11, 202.

CHAPITRE VII

Sur les ESSAIS ACCÉLÉRÉS de CORROSION du FER et des DURALUMINS dans les SOLUTIONS SALINES AÉRÉES

Pendant ces dernières années, on s'est efforcé dans tous les grands pays de mettre au point des méthodes d'essai de corrosion accélérée. Au début de ces recherches, les auteurs ont souvent proposé des procédés d'attaque n'ayant aucun rapport avec le mode réel de corrosion. Depuis, on s'est rendu compte, que si l'on veut accélérer un essai de corrosion, il faut modifier aussi peu que possible le processus naturel d'attaque; c'est un problème extrêmement difficile, voire impossible, si l'on veut être rigoureux. Ce que nous venons de dire dans les précédents chapitres va nous permettre de discuter la valeur des divers procédés préconisés dans le cas de l'attaque du fer et des duralumins par l'eau de mer aérée.

MÉTHODES d'ACCÉLÉRATION de la CORROSION du FER et du DURALUMIN dans les SOLUTIONS SALINES

La nature de l'attaque étant électrochimique et dépendant de l'intensité du débit des piles, il faudra élever la teneur du dépolarisant dans l'électrolyte et le renouveler aussi rapidement que possible. De plus, les différences de teneur en oxygène créent une corrosion particulière, aussi faut-il reproduire si possible cette répartition non uniforme de l'oxygène. Le tableau 28 résume les moyens employés pour dépolariser rapidement les piles galvaniques et les piles Evans formées à la surface des métaux.

TABLEAU 28

Quelques méthodes d'accélération de la corrosion des métaux dans les solutions salines

Dépolarisation rapide, accélérant l'essai.	1° Par l'eau oxygénée. 2° Par l'oxygène sous pression élevée. 3° Immersions et émersions alternées des échantillons. 4° Aération du liquide par pulvérisation en goutelettes (méthode du brouillard salin). 5° Aération de la solution par agitation. 6° Aération à la ligne d'eau.

1° Méthode d'activation de la corrosion à l'eau oxygénée.

L'addition d'H^2O^2 à la solution saline est seulement convenable pour les essais des alliages légers qui s'attaquent par couples galvaniques (3). Dans le cas des alliages ferreux, ce corps ne produit pas régulièrement les phénomènes Evans, de plus la rouille le décompose lentement (catalytiquement).

Comme nous le verrons plus loin, l'activation à l'H^2O^2 donne des classements erronés. Par exemple, si l'alliage contient du manganèse, il se forme rapidement une pellicule de MnO^2 qui décompose (par catalyse) l'eau oxygénée; en effet, la corrosion est faible dans ce cas; par contre, dans l'essai d'immersions et émersions alternées, cet effet de protection n'apparaît pas. En présence de zinc, la pellicule polarisante de ZnO ne peut pas empêcher l'action dépolarisante des quantités importantes d'H^2O^2 qui se trouvent en présence, aussi la corrosion est-elle très forte, tandis que dans les essais d'immersions et émersions alternées la pellicule suffit à empêcher l'action de petites quantités de dépolarisant.

On voit donc, qu'on a intérêt, de réduire la teneur du bain d'attaque en H^2O^2 si non, l'attaque est trop brutale, et il est utile de vérifier dans chaque cas particulier si les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus par les méthodes où le dépolarisant est de l'oxygène.

L'examen des propriétés mécaniques des éprouvettes corrodées montre qu'il y a une différence nette entre l'essai à l'H^2O^2 et l'essai d'immersions et émersions alternées.

Avec l'H^2O^2 à faible teneur, la corrosion est plutôt de nature locale, ce qui se traduit par une forte diminution de l'allongement, la charge de rupture seule étant peu altérée, et ceci dans une faible mesure.

Dans l'essai d'immersions et émersions alternées, la corrosion semble plutôt intercristalline, la charge de rupture et l'allongement diminuent parallèlement.

En résumé, l'essai à l'eau oxygénée, tout en étant très rapide, ne reproduit pas exactement le mécanisme d'attaque tel qu'il se produit dans les conditions pratiques.

2° Essai sous pression élevée d'oxygène.

Comme nous l'avons déjà montré précédemment, sous pression élevée d'oxygène, la dépolarisation des piles est très rapide; de plus, on crée de cette manière des phénomènes Evans très développés. Le processus de corrosion est donc le même que celui qui se produit à la pression atmosphérique, tout en étant plus rapide. Par exemple, à 30 kg. d'O^2, l'attaque est 20 à 30 fois accélérée par rapport à la pression atmosphérique. On peut ainsi observer tous les phénomènes de protection : *polarisation* par l'électrolyte, autoprotection des métaux; les résultats sont analogues à ceux obtenus dans l'essai des immersions et émersions alternées.

Dans le cas particulier de l'attaque des duralumins à l'eau de mer, on remarque une corrosion localisée très accentuée à la ligne d'eau qu'il faut attribuer à la pile Al-Cu. On a intérêt à reproduire aussi ce mode d'attaque sous pression.

3° Essai d'immersions et émersions alternées.

Avec cette méthode, l'accélération de la corrosion est moyenne, aussi faut-il des attaques prolongées, de 5 à 30 jours.

Pendant l'émersion, le métal est recouvert d'une couche de liquide très mince et il est, par conséquent, bien aéré. Pendant l'immersion, les conditions sont, au contraire, moins favorables à l'aération. A l'attaque développée dans les conditions de l'essai, il peut être intéressant, dans certains cas, d'ajouter la corrosion particulière à la ligne d'eau; il suffit alors d'immerger les échantillons partiellement dans la solution.

L'évaporation du liquide pendant le séjour des plaquettes mouillées à l'air favorise aussi la corrosion.

L'essai d'immersions et émersions se rapproche le plus des conditions pratiques de corrosion.

Essai au brouillard salin.

Nous n'avons pas encore fait de travaux personnels avec cette méthode d'essai (4). *A priori*, il nous semple fort intéressant et assez rapide; il reproduit certaines conditions pratiques d'attaque : l'aération est intense, le liquide étant pulvérisé et les phénomènes Evans dûs aux goutelettes, ainsi que l'évaporation du liquide, favorisent la progression de la corrosion.

Essai par agitation de la solution.

Le mouvement du liquide doit avoir de l'importance pour la formation des pellicules à la surface des métaux; d'une part, il peut favoriser la diffusion des sels polarisants formés à partir du métal, d'autre part, il peut retarder la formation des dépôts, le mouvement détachant les produits de corrosion de la surface.

Cette méthode est intéressante parce qu'elle permet de reproduire les cas de corrosion par les solutions en mouvement.

Essai de la ligne d'eau.

Seule, cette méthode ne paraît pas intéressante; elle serait très lente, mais combinée avec les immersions et émersions alternées ou sous pression élevée d'oxygène, elle complèterait les effets de corrosion produits par ces méthodes; en particulier, pour les alliages légers, ce genre d'attaque est très important.

PROCÉDÉS d'ÉVALUATION de la CORROSION

Lorsque l'échantillon de métal est corrodé, comment peut-on apprécier ou donner un chiffre permettant d'établir un classement entre les échantillons ? On a souvent proposé avec différentes variantes la mesure de la perte de poids. Nous avons déjà vu que cette méthode est insuffisante et, en particulier, dans le cas des duralumins, elle peut conduire à des interprétations grossièrement erronées.

Au laboratoire, il peut être important de faire des mesures d'un autre ordre, permettant de se rendre compte de certaines propriétés électrochimiques des matériaux, par exemple, connaître le fonctionnement des piles, c'est-à-dire leur force électromotrice, leur débit et les potentiels des électrodes.

Nous avons classé les méthodes d'évaluation de corrosion en méthodes directes et indirectes et le tableau 29 en donne le résumé.

TABLEAU 29

Mesures de la corrosion des métaux dans les solutions salines aérées

MÉTHODES	MODIFICATIONS SUBIES PAR LE MÉTAL
Directes	1° Perte de poids par unité de surface. Mesure pondérale. 2° Modification des propriétés mécaniques. *a*) Diminution de l'allongement à la traction. *b*) Diminution de la chage de rupture à la traction. *c*) Diminution de la charge de rupture à l"emboutissage. *d*) Diminution de la résilience.
Indirectes	1° Mesures des débits des piles. *a*) Piles galvaniques. *b*) Piles Evans. 2° Mesures des potentiels de dissolution.

MÉTHODES DIRECTES de CARACTÉRISATION de la CORROSION

Perte de poids.

L'évaluation la plus simple de l'aptitude d'un métal à la corrosion consiste à déterminer par pesée directe la perte poids de l'échantillon par unité de surface et de temps $\frac{\Delta m}{S.\Delta t}$, il est préférable surtout si l'on compare des alliages de densités différentes de l'exprimer en profondeur ou pénétration par unité de temps $\frac{\Delta m}{S.\Delta t.d}$; il peut être parfois plus frappant de prendre comme terme

de comparaison le temps requis pour dissoudre une profondeur déterminée, 1 mm. par exemple, c'est-à-dire l'inverse de l'expression précédente $\frac{S \cdot \Delta t \cdot d}{\Delta m}$.

La mesure pondérale n'est exacte que s'il y a attaque sans dépôt adhérent et sans pénétration de la corrosion; dans ce dernier cas, la mesure n'a plus aucun sens, car on peut avoir au lieu de pertes de poids, des augmentations de poids (exemple : fontes); si on enlève par nettoyage le dépôt, il est presque impossible de traduire en poids l'attaque. Exemple : corrosion de l'aluminium par les solutions salines, ou encore les corrosions des fers et aciers dans l'eau douce produisent des dépôts de rouille adhérents, aussi dans ce dernier cas les mesures sont entachées d'erreurs sensibles.

Ce qu'on mesure, c'est la différence entre le poids du dépôt resté adhérent et du métal dissous. Un exemple nous a été fourni par l'attaque du duralumin à l'eau de mer, la corrosion intercristalline et les dépôts restant dans les piqûres échappant complètement aux mesures et pourtant le métal est devenu inutilisable.

Dans tous les cas, on a aucun renseignement sur le genre de corrosion, uniforme ou localisée, superficielle ou intercristalline, avec ou sans fissuration, c'est-à-dire sur l'altération des propriétés mécaniques du métal.

En résumé, l'estimation par perte de poids n'est appliquable que pour les attaques assez importantes; le procédé est donc peu sensible pour comparer les alliages résistant à la corrosion.

TABLEAU 30

Altérations des propriétés mécaniques du duralumin avec les différents modes de corrosion

MODE DE CORROSION	ESSAI DE TRACTION		ESSAI D'EMBOUTISSAGE	
	ALLONGEMENT	CHARGE de rupture	CHARGE de rupture	INDICE
Attaque uniforme	Constant	La loi de similitude est valable	Proportionnelle à l'épaisseur des tôles	$\frac{\Delta F}{\Delta M}\ \% = 1 - 1{,}3$
Attaque locale	Diminution	La loi de similitude est valable	Diminution	$\frac{\Delta F}{\Delta M}\ \% > 1{,}3$
	Diminution	Diminution très forte		
Attaque intercristalline	Diminution	Diminution	Diminution	$\frac{\Delta F}{\Delta M}\ \% > 1{,}3$

ΔM = diminution de la perte de poids en % du poids du flan

Propriétés mécaniques après corrosion.

Nous avons déjà montré qu'il n'y a aucun rapport entre la perte de poids et l'altération des propriétés mécaniques.

Le tableau 30 résume l'altération des caractéristiques mécaniques avec les différents modes de corrosion.

Au point de vue pratique, c'est l'effet de la corrosion sur les propriétés mécaniques qu'il importe de connaître dans la majorité des cas (5). La comparaison de l'intensité de l'altération chimique moyenne (appréciée par la perte de poids) et de la modification des caractéristiques mécaniques judicieusement divisées fournissent de précieuses indications sur le mode de corrosion.

MÉTHODES INDIRECTES de CARACTÉRISATION de la CORROSION

D'après la loi de Faraday, le courant fourni d'un pile indique la quantité du métal anodique dissous, il exprime directement l'attaque en ampères que l'on peut convertir en grammes au moyen de l'équivalent électrochimique.

Un potentiel de dissolution positif caractérise généralement un métal peu ou pas attaquable; toutefois, nous avons vu qu'un métal ayant un potentiel électronégatif peut aussi se montrer peu corrodable s'il est recouvert de pellicules polarisantes.

Ces mesures sont utiles pour l'étude des phénomènes de protection dépendant soit de la nature de la solution, soit de celle du métal, elles ne renseignent pas sur les points faibles du métal, mais indiquent seulement des valeurs moyennes.

A chaque mode de corrosion dépend un essai électrochimique approprié, nous aurons donc à employer deux catégories de méthodes, une pour les piles galvaniques, l'autre pour les piles Evans.

Essai par les piles galvaniques.

Nous avons exposé dans l'historique qu'on ne peut pas appliquer cet essai à l'étude des métaux ou alliages homogènes, ceux-ci s'attaquant par piles Evans. Parmi les méthodes proposées [Toedt et Duffek (1, 2)], certains créent des couples artificiels que l'on ne rencontre pas dans la pratique et dont les différences de potentiel sont trop élevées (exemple : platine — métal à étudier ou mercure — métal à étudier). Par ailleurs, ces couples ne se polarisent pas de la même façon que les piles provenant des hétérogénéités des métaux, la pile Fe-C ou Al-Cu par exemple.

Toutefois, si l'on veut étudier le fonctionnement d'un couple qui cause la corrosion d'un alliage donné, on peut au moyen de cet essai obtenir des renseignements utiles sur sa polarisation. Par exemple, pour le duralumin, nous

étudierons la pile Al-Cu, pour les fontes la pile Fe-C et nous pourrons ainsi trouver les moyens de les polariser.

Un exemple pratique où l'on doit appliquer cet essai se présente chaque fois que deux métaux différents se trouvent en contact, par exemple Cu-Fe ou laiton-duralumin et *c*. Dans ce cas, on choisira les métaux ou des revêtements de métaux qui donnent des débits et forces électromotrices les plus faibles.

Nous avons décrit la technique employée dans le chap. II, p. 8.

Essai par les piles Evans.

Dans le cas des métaux ferreux, ce sont les différences de teneur en oxygène des solutions salines qui provoquent surtout la corrosion, on se trouve donc en présence de piles Evans. Nous avons mis au point une méthode qui permet de suivre la formation et le fonctionnement de ces piles (voir chap. II, page 12).

Grâce à cette méthode, on peut comparer l'aptitude des métaux ferreux à cee genre de corrosion en mesurant l'intensité des courants obtenus et, en suivant l'évolution du débit en fonction du temps, on peut aussi constater leurs tendances à la polarisation. Avec cet essai, les phénomènes de corrosion et de protection des métaux dans les différentes solutions salines se manifestent rapidement.

On a donc le moyen d'étudier séparément les phénomènes qui se produisent aux électrodes, de caractériser ces effets et de comparer leur intensité.

ESSAIS de CORROSION avec les SOLUTIONS SALINES

Remarques au sujet du réactif d'attaque.

Nous avons vu au cours de chapitres précédents que les effets corrosifs des cations et des anions sont spécifiques pour chaque métal ou alliage, aussi, pour les essais de corrosion dans les solutions et, en particulier, pour l'eau de mer, devra-t-on employer toujours un réactif identique.

Par exemple, le chlorure d'ammonium attaque particulièrement le cuivre, l'ammoniac cathodique dissolvant ce métal; par contre, le chlorure de sodium l'attaque relativement très peu, la soude étant sans effet sur le cuivre. Le duralumin est protégé dans une solution de nitrates ou de fluorures, alors que le fer s'y attaque. Des mélanges d'électrolytes se comportent différemment suivant les possibilités de polarisation; par exemple, un mélange de sulfate d'ammonium et de chlorure de potassium attaque le duralumin, tandis que le sulfate d'ammonium seul ne le corrode pas. Un mélange de chlorures de zinc et de sodium n'attaque que peu le fer, alors que le chlorure de sodium le corrode fortement.

L'eau de mer est un électrolyte très complexe, constitué de nombreux sels. En étudiant les actions propres de tous ces sels, nous avons montré que l'action protectrice des fluorures, bromures, iodures, nitrates ne s'exerce pas

dans ce cas, car ils ne se trouvent dans l'eau de mer qu'en traces ou en faibles doses. Ce sont les chlorures et sulfates de Na, K, Ca et Mg qui constituent la plus grande partie de l'électrolyte. Le chlorure de sodium seul corrode fortement, mais en présence de sels de magnésium, son action est atténuée (voir chap. V, p. 50), la magnésie polarise les cathodes en s'y déposant.

Dans les essais de laboratoire, on a le choix entre l'emploi de l'eau de mer naturelle ou la préparation d'une solution de sels (eau de mer artificielle).

Cette dernière devrait être constituée par un mélange de chlorure de sodium et de sulfates ou chlorure de magnésium dans les mêmes proportions que dans l'eau de mer (cinq parties Na Cl pour 1p. de Mg Cl^2). En effet, avec une eau de mer composée uniquement de Na Cl, on aurait une attaque trop poussée, en particulier, les alliages légers et le zinc seraient attaquées par la soude formée aux cathodes, ce qui ne se produit pas dans l'eau de mer, grâce à la présence de sels de magnésium. Les tendances de certains alliages à l'auto-protection sont aussi plus accentuées dans l'eau de mer que dans une solution de Na Cl pur. En effet, dans l'eau de mer, à la tendance propre du métal à former des pellicules polarisantes qui ne suffirait pas à polariser des piles intenses avec du Na Cl pur, s'ajoute celle de la magnésie; la soude peut aussi dissoudre certains oxydes polarisants, ce que ne fait pas la magnésie.

VARIATION de la TENEUR en IONS HYDROGÈNE des SOLUTIONS SALINES APRÈS CORROSION

Nous avons constaté que le Ph des solutions varie au cours de l'attaque. Il prend des valeurs basiques dans le cas des sels de sodium, des valeurs acides dans le cas des sels de magnésium (voir tableau 31).

TABLEAU 31

Variation de la teneur en ions hydrogène des solutions salines après corrosion du fer et du duralumin

RÉACTIF D'ATTAQUE	DÉPOLARISANT	Ph INITIAL	Ph APRÈS ATTAQUE	
			FER	DURALUMIN
NaCl à 3 %	H^2O^2 à 0,6 %	7		11
$MgCl^2$ à 3 %	H^2O^2 à 0,6 %	7		6
NaCl à 2,6 % et $MgCl^2$ à 0,4 %	H^2O^2 à 0,6 %	8		7,3
Eau de mer	H^2O^2 à 0,6 %	8		7,7
NaCl à 3 %	O^2 sous 25 kg.	7	9	9
$MgCl^2$ à 3 %	O^2 sous 25 kg.	7	6	6,5
$MgCl^2$ à 2,6 % et NaCl à 0,4 %	O^2 sous 25 kg.	8	7	7,5
Eau de mer	O^2 sous 25 kg.	8	7,8	7,8

Cette variation du Ph se produit après corrosion du duralumin dans une solution de Na Cl aussi bien sous pression élevée d'oxygène que par action de l'eau oxygénée. Avec le fer, il n'en est pas de même, et on n'observe cet effet que dans certaines conditions particulières, par exemple, en immergeant du fer verticalement dans une solution de KCl ou Na Cl sous pression élevée d'oxygène.

Interprétation des résultats.

On peut expliquer la réaction basique après corrosion par un effet d'électrolyse des chlorures alcalins, une partie du chlore s'échappant sous forme gazeuse. D'ailleurs, nous avons identifié du chlore gazeux et un peu d'hypochlorite dans une solution de Na Cl après attaque du duralumin sous pression d'O^2 ou en présence d'H^2O^2.

La réaction acide après attaque du duralumin ou du fer à l'eau de mer ou dans les solutions de Cl^2 Ca ou Cl^2 Mg est due à la précipitation de la magnésie aux cathodes; la solution devient acide, la base étant précipitée.

A propos d'une eau de mer artificielle.

Si le Ph varie trop après corrosion, il faut renouveler la solution. Lorsqu'on prépare une eau de mer artificielle, il faut avoir soin de corriger son Ph avec du HCO^3Na pour arriver au Ph basique (= 8) de l'eau de mer. Les additions de corps tampon à l'eau de mer artificielle ou au Na Cl sont sujettes à des critiques. Un phosphate ou borate alcalin ne tamponne pas, l'attaque aux anodes donne des phosphates ou borates insolubles de fer ou d'aluminium et la base reste libre; cette action tampon est donc illusoire. Du reste, ces sels peuvent exercer une action de protection partielle sur ces métaux (voir chap. V, p. 52). En particulier, du phosphate disodique, ajouté à l'eau de mer, précipite du phosphate de Mg ou dans un mélange d'eau de mer et d'eau oxygénée, il se précipite des perborates de Mg qui ne dépolarisent pas, aussi le duralumin ne s'attaque-t-il pas dans ces conditions.

COMPARAISON des ESSAIS ACCÉLERÉS de CORROSION

Classement de la corrodabilité des duralumins au zinc et au nickel à l'eau de mer.

Les résultats groupés dans les tableaux 21, 22, 32 et résumés dans le tableau 33 montrent que les différentes méthodes d'essai donnent des classements différents.

Si l'on examine les modifications des propriétés mécaniques, le classement obtenu dans les essais sous pression concorde, en général, avec celui par immersions et émersions alternées (par exemple, les alliages n° 4 et 5, moins bien pour le n° 1).

Par contre, avec l'essai à l'eau oxygénée, l'alliage contenant du manganèse, donne des résultats trop favorables, donc nettement différents de ceux

où le dépolarisant est de l'oxygène moléculaire. Dans ce cas, l'attaque intercristalline, bien développée aux essais à l'oxygène, ne se produit pas à l'H^2O^2. Les alliages recouverts de pellicules décomposant l'eau oxygénée (exemple MnO^2) paraissent les moins corrodables, résultats en contradiction avec les essais où l'on dépolarise à la pression atmosphérique. Les alliages formant des pellicules qui fixent l'H^2O^2 ne résistent qu'à des très faibles teneurs en H^2O^2, en effet, ils empêchent l'action de petites quantités d'O^2, mais ne s'opposent pas à la dépolarisation intense par de fortes teneurs en H^2O^2 (duralumin au zinc).

La comparaison des pertes de poids obtenues avec les différents essais indique des différences entre l'essai sous pression élevée d'oxygène et celui par immersions et émersions alternées, en particulier le duralumin au manganèse paraît le meilleur seulement dans les essais sous 30 kg. d'O^2. Cette différence s'explique par la formation de quantités appréciables d'H^2O^2 sous 30 kg. d'O^2, aussi, dans ce cas, la pellicule de MnO^2 agit favorablement de manière analogue aux essais à l'H^2O^2.

TABLEAU 32

Essais de corrosion accélérés à l'eau oxygénée

Classement des duralumins au zinc et au nickel

Réactif : Eau de mer et H^2O^2 à 0,1 % Durée des essais : 2 jours

Recuit de 22 heures à 400° C., puis trempe de 500° à 20° C.

NUMÉRO de L'ALLIAGE	NATURE DES ADDITIONS	PERTE DE POIDS g/m²	DIMINUTION de L'ALLONGEMENT en %	DIMINUTION de la CHARGE DE RUPTURE en %
3	3 % de Zn et 1 % de Mn	10,4	75	0
1	3 % de Ni	10,9	100	20
5	2 % de Ni et 2 % de Zn	21,4	100	50
2	5 % de Zn	26	100	73
4	3 % de Zn	26,3	100	90
	Duralumin normal	12,5	90	50
Réactif : NaCl à 3 % et H^2O^2 à 0,6 % Tôles brutes de laminage (Essais d'emboutissage)				
3	3 % de Zn et 1 % de Mn	7		7,5
1	3 % de Ni	13,4		56
5	2 % de Ni et 2 % de Zn	26,7		62
4	3 % de Zn	39,5		70
2	5 % de Zn	60		82
	Duralumin normal	20,5		76

TABLEAU 33

Classement des alliages légers avec différentes méthodes d'essai de corrosion

Électrolyte : eau de mer

	MÉTHODES DE DÉPOLARISATION		
	EAU OXYGÉNÉE	30 KG. D'OXYGÈNE	1 KG. D'AIR IMMERSIONS ET ÉMERSIONS ALTERNÉES
Méthode d'évaluation de la corrosion par perte de poids	Anticorrodal A	Anticorrodal A	Anticorrodal A
	Duralumin au zinc et au manganèse	Duralumin au zinc et au manganèse	Duralumin au zinc à 3 %
	Duralumin au nickel	Duralumin au nickel	Duralumin au nickel et au zinc
	Duralumin	Duralumin au zinc et au nickel	Duralumin au zinc et au manganèse
	Duralumin au zinc et au nickel	Duralumin	Duralumin au nickel
	Duralumin au zinc à 3 %	Duralumin au zinc à 3 %	Duralumin au zinc à 5 %
	Duralumin au zinc à 5 %	Duralumin au zinc à 5 %	Duralumin
Méthode d'évaluation de la corrosion par diminution de la charge de rupture de traction	Anticorrodal A	Duralumin au zinc et au nickel	Duralumin au zinc et au nickel
	Duralumin au zinc et au manganèse	Duralumin au zinc à 3 %	Duralumin au zinc à 3 %
	Duralumin au nickel	Duralumin au nickel	Duralumin au nickel
	Duralumin au nickel et au zinc	Duralumin au zinc à 5 %	Duralumin au zinc et au manganèse
	Duralumin	Anticorrodal A	Duralumin au zinc à 5 %
	Duralumin au zinc à 3 %	Duralumin au zinc et au manganèse	Anticorrodal A
	Duralumin au zinc à 5 %	Duralumin	Duralumin
Méthode d'évaluation de la corrosion par diminution de l'allongement de traction	Anticorrodal A	Duralumin au zinc et au nickel	Duralumin au nickel et au zinc
	Duralumin au zinc et au manganèse	Duralumin au zinc à 3 %	Duralumin au nickel
	Duralumin au nickel	Duralumin au nickel	Duralumin au zinc à 3 %
	Duralumin au zinc et au nickel	Duralumin au zinc à 5 %	Duralumin au zinc à 5 %
	Duralumin	Duralumin au zinc et au manganèse	Duralumin au zinc et au manganèse
	Duralumin au zinc à 3 et 5 %	Anticorrodal A	Anticorrodal A
		Duralumin	Duralumin

CONCLUSIONS

Nous avons pu montrer qu'il n'est pas indifférent lorsqu'on veut accélérer l'action corrosive de l'eau de mer aérée employer l'oxygène sous une forme ou sous une autre. En particulier, si l'on utilise l'eau oxygénée, on voit immédiatement apparaître un certain nombre d'inconvénients. Celle-ci, en effet, peut être décomposée par la pellicule d'oxyde protectrice sans que celle-ci protège d'une façon tout à fait efficace contre une action corrosive lente.

Dans le cas des duralumins, la corrosion intercristalline rend dangereux tout essai qui ne tient pas compte du temps, il faudra toujours interpréter prudemment les essais accélérés, en particulier, ceux qui sont trop rapides.

Bibliographie.

(1) Duffek, *Korr. Met.* t. 2, p. 149 et 183.

(2) Toedt, *Zt. Elektroch.* (1928), 34, p. 586 et 851.

(3) Mylius, *Zt. anorg. Chem.* (1920), t. 114, p. 46.
Zt. Metallk. (1925), 17 p. 148.

(4) A. N. Finn, *Proc. Am. Soc. Test. Mat.* (1918), p. 237.

(5) E. Herzog et G. Chaudron (1928), 8e *Congrès de Chimie Industrielle*, *Ch. et Ind.* (1929), t. 21, p. 335.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° On a étudié le fonctionnement d'un certain nombre d'éléments de piles galvaniques en fonction de la teneur en oxygène de la solution saline servant d'électrolyte. On a constaté que la dépolarisation cathodique par l'oxygène est relativement difficile, il est nécessaire pour un élément de pile donné de saturer d'oxygène l'électrolyte sous pression; d'agiter pour faciliter la diffusion, enfin d'opérer avec une surface cathodique relativement très grande par rapport à la surface anodique.

2° Nous avons pu réaliser un élément de pile Evans au fer, nous avons indiqué les précautions à prendre pour le bon fonctionnement de cette pile et, en particulier, pour son amorçage. Nous avons pu ainsi montrer que la force électromotrice de la pile constituée est d'environ 0,5 volt en la faisant fonctionner sous pression de 25 kg. d'oxygène. Nous avons pu mettre en évidence l'importance de la formation de l'anode et nous avons indiqué les conséquences de cet état « actif » de l'anode.

3° Nous avons étudié de même le fonctionnement de la pile Evans en fonction de la teneur en oxygène de la solution saline baignant la surface cathodique. Nous avons observé les mêmes phénomènes, comme dans le cas précédent des piles galvaniques, en particulier, que la réalisation d'une dépolarisation complète est encore plus difficile. A la cathode, la dépolarisation se fait avec formation d'eau oxygénée.

4° La polarisation des piles galvaniques et des piles Evans en présence d'oxygène peut être produite avec dépôt visible d'oxyde sur les électrodes. Il est facile de réduire ainsi le débit des piles de 80-95 %. Le potentiel des électrodes dans le cas des piles galvaniques n'est pas sensiblement modifié, au contraire, dans le cas des piles Evans, on constate un rapprochement du potentiel de la cathode vers celui de l'anode.

5° En opérant sous pression élevée d'oxygène, nous avons confirmé les interprétations données par Evans des divers phénomènes de corrosion : corrosion par gouttes des solutions salines aérées, ligne d'eau, etc.

6° Si on sature d'oxygène de l'eau en présence d'un métal tel que le fer, on observe en l'absence de toute corrosion visible la présence d'une quantité dosable d'eau oxygénée, la discussion de ce résultat fait penser qu'il n'est pas en contradiction avec la théorie de l'émission ionique, par suite de la formation d'une pellicule invisible d'oxyde, comme l'admet l'école anglaise de U. R. Evans, Bengough et de leurs collaborateurs. L'hydrogène (H atomique) recouvrant le métal se combinerait à l'oxygène pour donner des peroxydes instables ou tout simplement de l'H^2O^2.

7° Nos recherches expliquent comment de faibles additions de cations ou d'anions à une solution saline provoquent des effets protecteurs, pourquoi, en particulier, l'eau de mer est beaucoup moins corrosive qu'une solution de Na Cl pur.

8° Dans le cas de l'effet Evans, la formation de la chaîne fer aéré (Na OH) — fer non aéré (Fe Cl^2 ou Fe SO^4) est retardée par les corps tampon, ceux-ci peuvent aussi protéger par formation de pellicules protectrices.

9° Nous avons donné une interprétation théorique de la protection par revêtement d'oxydes pouvant intervenir dans le processus de la dépolarisation par combustion de l'hydrogène adsorbé sur les cathodes par l'oxygène.

10° Nous avons donné une interprétation de la formation de la pile Evans qui se ferait en plusieurs stades.

11° L'attaque d'un métal par un réactif chimique peut produire des effets très différents suivant les cas :

a) Une attaque uniforme.
b) Attaque localisée plus ou moins profonde.
c) Attaque intercristalline ou fissurante.

Les essais mécaniques après corrosion permettent de distinguer ces différents cas. Nous avons montré l'importance capitale de ces essais dans le cas des duralumins. La méthode consistant à mesurer la perte de poids après attaque est appliquable seulement dans le cas d'une attaque uniforme, si l'on est certain que les autres modes de désagrégation de l'échantillon n'entrent pas en jeu.

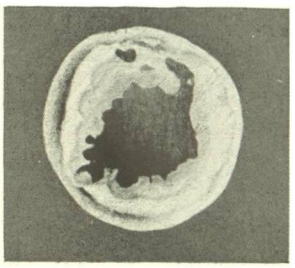
12° Nous avons montré l'analogie entre les effets produits par piqûres et par effet entaille.

13° Nos recherches permettent de mieux comprendre le processus d'accélération de la corrosion dans le cas de l'eau de mer aérée. Nous avons montré que l'accélération de la corrosion par l'eau oxygénée a certains inconvénients, ce procédé peut cacher l'aptitude des duralumins à se corroder lentement d'une manière intercristalline.

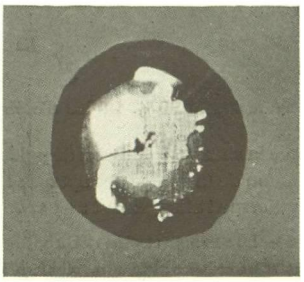
14° L'eau de mer ne peut être remplacée comme réactif d'attaque par une solution de chlorure de sodium. Nous avons étudié les variations de la teneur en ions hydrogène des solutions salines au cours de l'attaque du fer et du duralumin. Les corps tampons sont, en général, à éviter.

Planche I

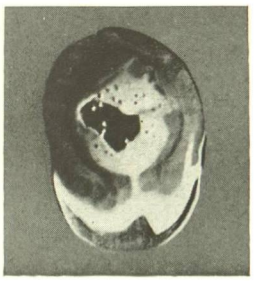
GOUTTES ARTIFICIELLES PAR DIFFUSION d'H^2O^2 AU CENTRE



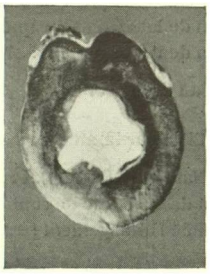
1



2



3



4

. — Goutte au chlorure de sodium n 2; centre cathodique, zone extérieure attaquée.

. — Macrographie après attaque, centre cathodique, zone extérieure anodique attaquée.

. — Goutte à l'eau de mer, début, centre cathodique, début de la diffusion des sels de fer de la zone extérieure anodique.

. — Macrographie après attaque, centre inattaqué recouvert de magnésie, zone extérieure attaquée.

Planche II

MODES DE CORROSION DU DURALUMIN

Numéros 1 et 6 : Témoins sans attaque

Exemples d'attaque uniforme :

2. — Corrosion à la soude à 5 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m}\ \% = \frac{28}{24} = 1{,}1$.

7. — Corrosion à la soude à 5 %. Perte de poids $\Delta m = 8{,}6$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 0$.

Observations. — La surface est lisse. On voit sur les photographies des taches noires des grains de cuivre noir qui proviennent de l'action décapante de la soude.

Exemples d'attaque locale :

3. — Corrosion à l'acide chlorydrique à 5 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = \frac{26}{5} = 5{,}2$.

8. — Corrosion à l'acide chlorydrique à 5 %. Perte de poids : $\Delta m = 8$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 10$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 45$ %.

4. — Corrosion à l'eau de mer et H^2O^2 à 0,6 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = \frac{50}{1{,}5} = 27$.

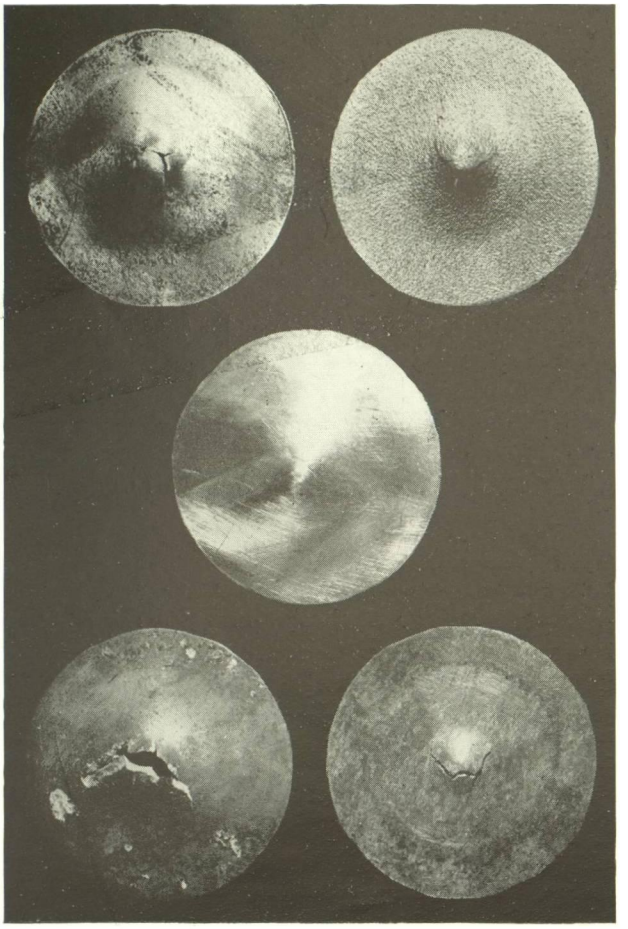
5. — Corrosion au ClNa par immersions et émersions alternées. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = \frac{45}{1} = 45$.

9. — Corrosion au NaCl et H^2O^2 à 1 %. Perte de poids : $\Delta m = 3$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 5$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 60$ %.

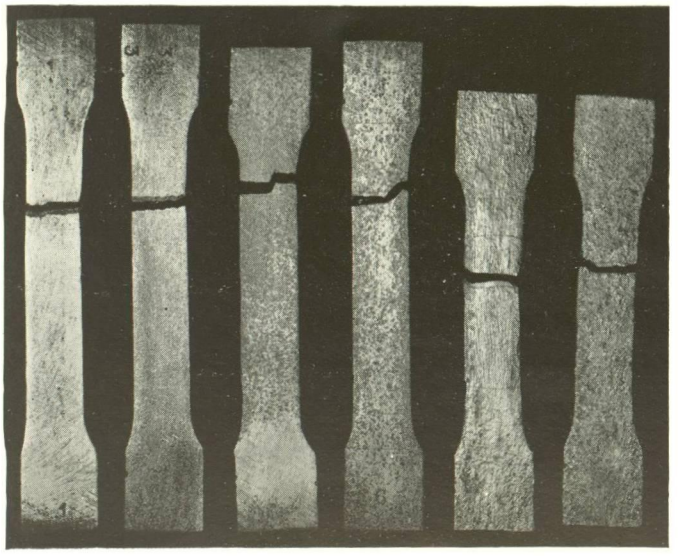
10. — Corrosion au SO^4Cu à 10 % et NaCl à 0,1 %. Perte de poids : $\Delta m = 5$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 5$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 60$ %.

11. — Corrosion au ClNa sous 25 kg. d'oxygène. Perte de poids : $\Delta m = 5$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 25$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 75$ %.

Observations. — La surface est parsemée de petites cavités aigües qui amorcent les ruptures, on constate des piqûres profondes au-dessous des taches de cuivre.



2 3 1 4 5



6 7 8 9 10 11

Planche III

MODES DE CORROSION DE L'ALUMINIUM

Numéros 1, 6, 10 et 14 : Témoins sans attaque

Exemples d'attaque uniforme :

3. — Corrosion à la soude à 5 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m}\ \% = \frac{38}{34} = 1{,}1$.

12. — Corrosion à la soude à 5 %. Perte de poids : $\Delta m = 33$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 0$.

9. — Corrosion à l'acide chlorydrique à 5 % (macrographie). Perte de poids : $\Delta m = 7{,}8$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 5$ %.

11. — Corrosion au ClNa et H^2O^2 à 1 % (aluminium 99,6 %). Perte de poids : $\Delta m = 2$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 5$%.

Observations. — La surface est lisse ou légèrement ondulée.

Exemples d'attaque locale :

2. — Corrosion à l'eau de mer et H^2O^2 à 0,3 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = \frac{50}{2{,}5} = 20$.

7. — Corrosion au ClNa et H^2O^2 à 0,3 % (aluminium 98,5 %). Perte de poids : $\Delta m = 2$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 6$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 80$ %.

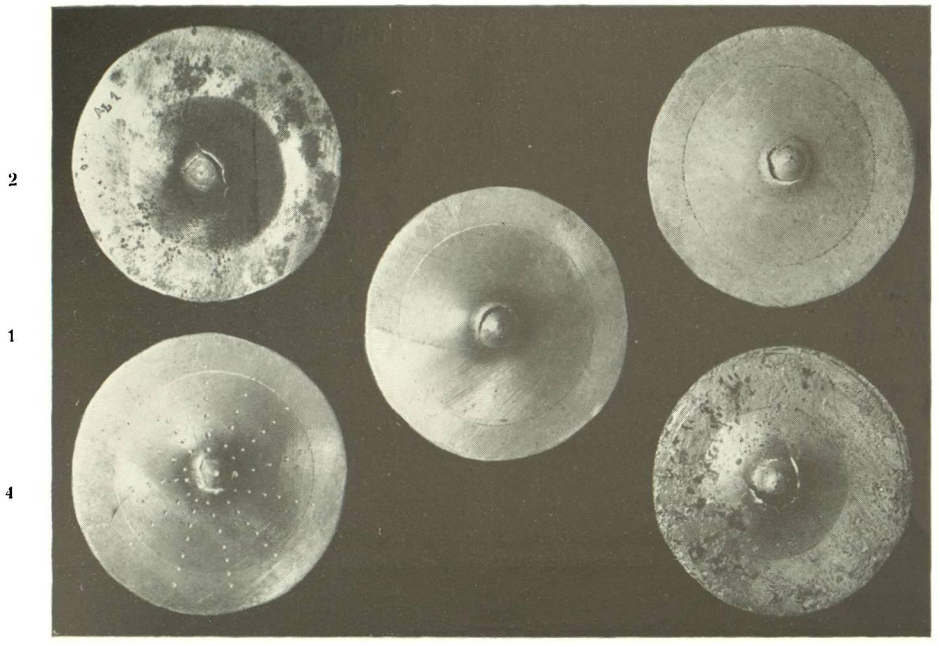
5. — Corrosion au SO^4Cu à 10 % et ClNa à 0,1 % (aluminium 99,5 % laminé). Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = \frac{19}{8{,}5} = 2{,}1$.

8. — Corrosion au SO^4Cu à 10 % et ClNa à 0,1 % (aluminium 99,5 laminé). Perte de poids : $\Delta m = 5$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 50$ %.

13. — Corrosion au SO^4Cu à 10 % et NaCl à 0,1 (aluminium 99,5 recuit). Perte de poids $\Delta m = 1{,}5$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 5$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 60$ %.

4. — Effet d'entaille par altération mécanique de la surface. Trous de 0 mm. 2 de profondeur sur une tôle de 2 mm. d'épaisseur.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta F = 30$ %.

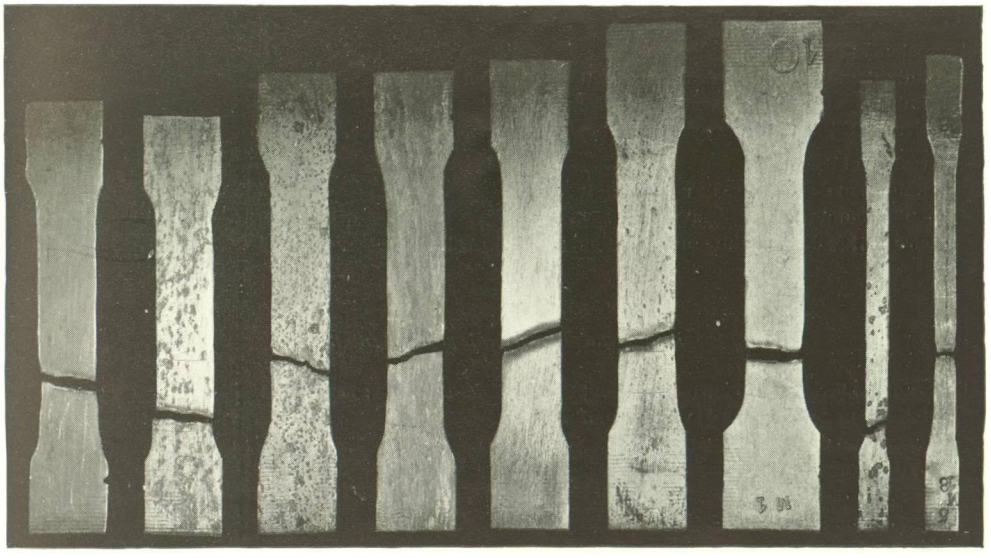
Observations. — Corrosions par piqûres profondes amorçant les ruptures.



2 3

1

4 5



6 7 8 9 10 11 12 13 14

Planche IV

MODES DE CORROSION DU FER DOUX

3 et 11, témoins en fer doux à 0,1 % de C
9, témoin en acier à 0,3 % de C

Exemples d'attaque uniforme de l'acier doux

2. — Corrosion au NaCl et H^2O^2 à 1 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = 1{,}2$.

4. — Corrosion au NaCl et H^2O^2. Perte de poids : $\Delta m = 10{,}5$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 0$.

OBSERVATIONS. — La surface est légèrement ondulée.

Exemples d'attaque locale et intercristalline superposées (fragilité par l'hydrogène dans le cas de l'attaque par les acides)

1. — Corrosion à l'HCl à 5 %. Indice d'emboutissage : $\frac{\Delta F}{\Delta m} = 1{,}75$.
Nombreuses piqûres, stade avancé de l'attaque ($\Delta m = 70$ %).

5. — Corrosion à l'HCl à 5 %. Perte de poids : $\Delta m = 11$ %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 6$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 28$ %.
Début de l'attaque, fragilité par l'hydrogène.

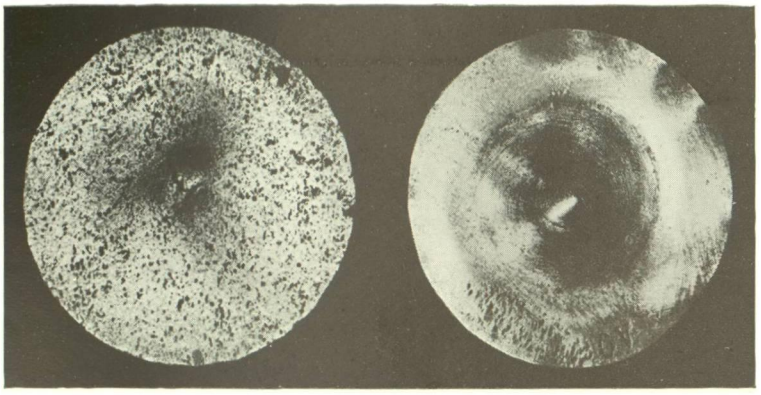
8. — Corrosion à l'HCl à 5 %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 30$ %.
Acier à 0,3 % de C, rupture sans striction, fragilité par l'hydrogène.

10. — Corrosion à l'HCl à 5 %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 40$ %.
Acier à 0,1 % de C, rupture sans striction, fragilité par l'hydrogène.

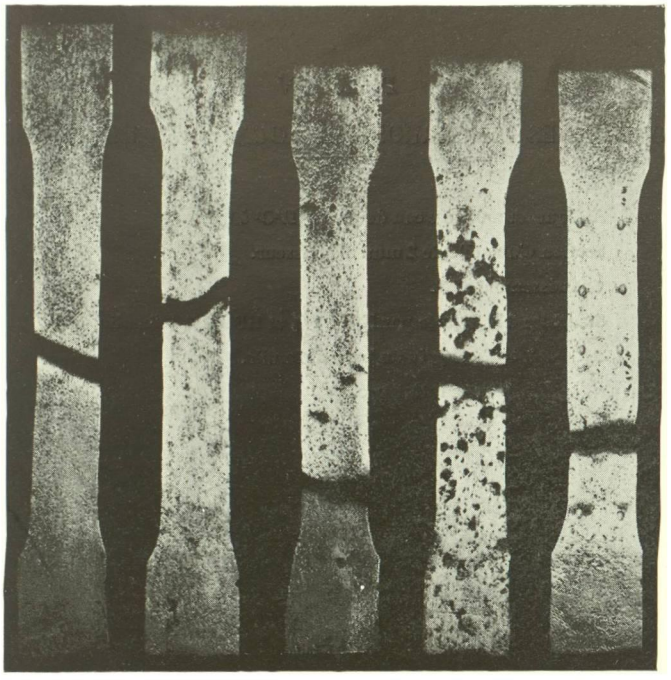
Exemples d'attaque locale par effet entaille

6. — Corrosion au ClNa sous 25 kg. d'O^2 pendant 5 jours Perte de poids : 10 %.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 0$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 40$ %.
Cavités profondes assez larges produites par attaque chimique.

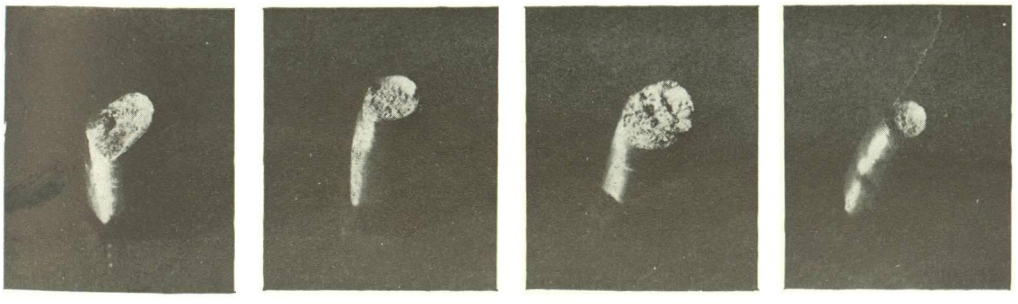
7. — Effet d'entaille par altération mécanique de la surface, trous de 0 mm. 2 de profondeur sur une tôle de 1 mm. 5 d'épaisseur.
Diminution de la charge de rupture : $\Delta R = 3$ %.
Diminution de l'allongement : $\Delta A = 35$ %.



1 2



3 4 5 6 7



8 9 10 11

Planche V

MICROGRAPHIES DE CORROSIONS LOCALISÉES DU DURALUMIN

Attaque au mélange eau de mer + H^2O^2 à 0,3 %.

Section d'une tôle de 2 mm. d'épaisseur.

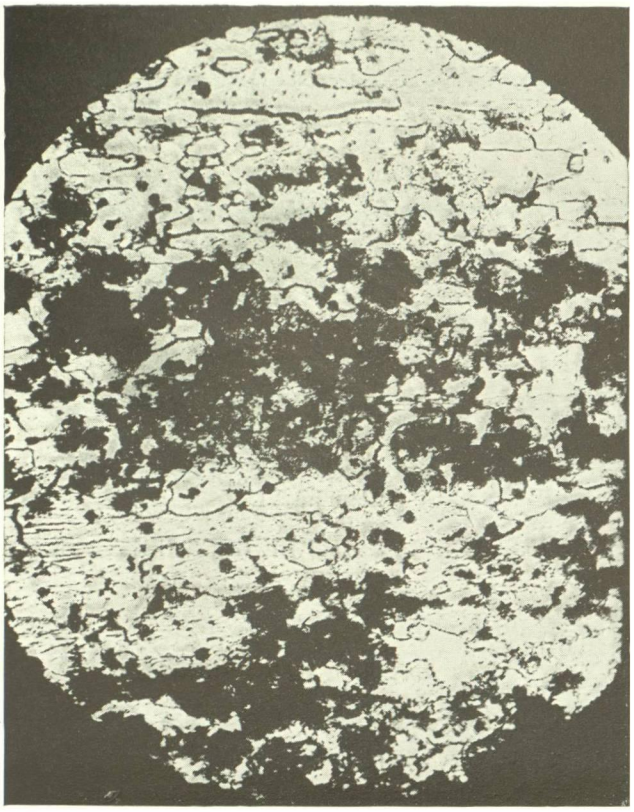
Grossissement : 210.

Structure développée par HCl à 1 % et HF à 1 % (alcoolique).

1. — Zone près du bord de la tôle.

2. — Zone intérieure.

1



2

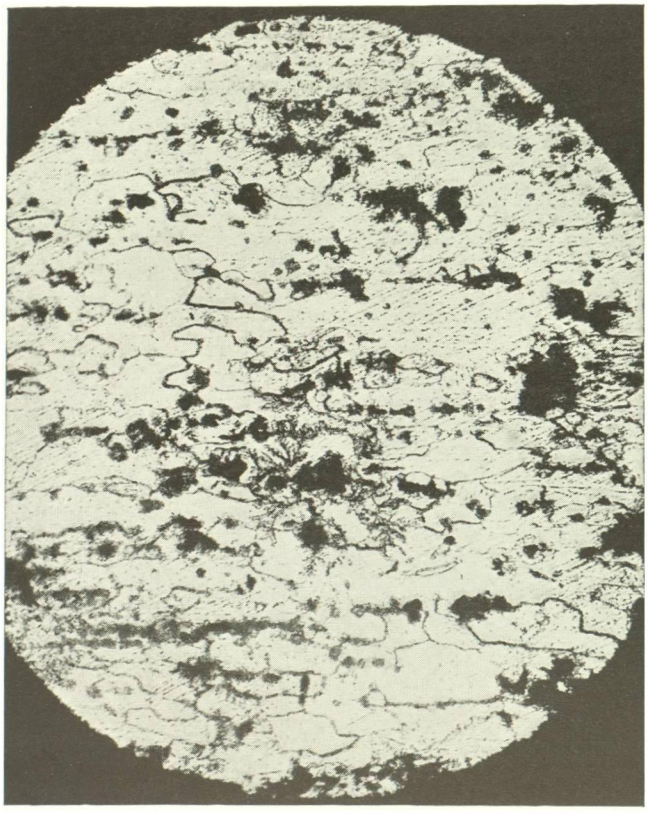


Planche VI

EXEMPLES DE CORROSIONS LOCALES DE GROS CRISTAUX D'ALUMINIUM ET D'UN ALLIAGE Al-Cu (3,3 %)

a) *Macrographies, réactif* HCl *et* HF *à 1 %*

1. — Aluminium 99,5.

2. — Duralumin.

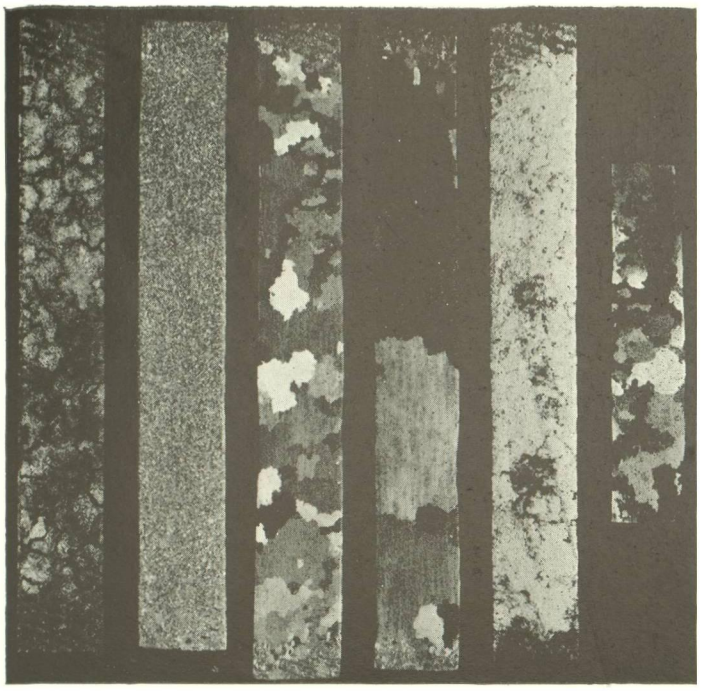
3, 4, 5. — Aluminium à différente grosseur de cristaux.

6. — Alliage Al-Cu (3,3 %).

b) *Attaques locales après action de* NaCl n/2 *et de* PO^3 *sous 25 kg. pendant 24 heures*

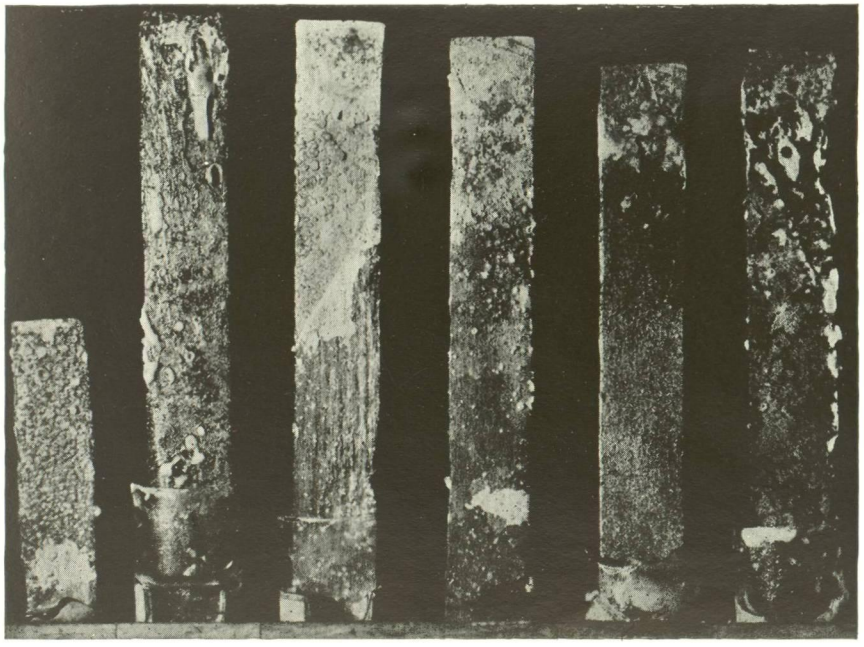
Amas d'alumine répartis dans les cristaux.

A



1 2 3 4 5 6

B



1 2 3 4 5

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

IONISATION PAR ABSORPTION DE RAYONNEMENT

DANS LES GAZ A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Vu et approuvé :
Lille, le 25 Juin 1932.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 25 Juin 1932.
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
A. CHATELET.