Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière

Troisième partie

CORROSION PAR PIQURES DES ACIERS INOXYDABLES PAR DES LACTOSERUM

par

G. DAUFIN* et J. TALBOT**

(avec la collaboration de Mmes A. M. BELLIER-ROBLOT*, F. MICHEL*
et A. ROUAULT*)

INTRODUCTION

L'utilisation des lactosérum pose à l'heure actuelle un problème important à l'industrie laitière. Considérés pendant fort longtemps comme des sous-produits sans valeur, ils ne sont plus en effet de nos jours rejetés dans la nature. Ils sont transformés pour une grande part en poudre destinée à l'alimentation du bétail. Malheureusement de très graves corrosions par piqûres et en crevasses se développent sur les équipements en acier inoxydable destinés à la transformation de ces lactosérum : cuves de stockage, pasteurisateurs, plaques de répartition et tubes des évaporateurs, cuves de chambrage, bacs tampons, vannes, pompes, tuyauteries, parois de tour de séchage. Il nous est donc apparu intéressant d'aborder l'étude de ce problème très préoccupant du point de vue économique (destruction de matériaux fort coûteux, arrêt des fabrications pendant la durée des réparations lorsque toutefois elles sont matériellement possibles...).

Nous nous sommes donc proposé d'évaluer, par des méthodes électrochimiques, les risques de corrosion par piqûres d'un acier inoxydable du type 18 p. 100 Cr - 10 p. 100 Ni par un certain nombre de lactosérum d'origines diverses puis de mesurer l'efficacité anticorrosive de quelques neutralisants et inhibiteurs.

* I.N.R.A. Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière, 65, rue de Saint-Brieuc (35) Rennes.

** Professeur à l'E.N.S. Chimie, Paris et à l'Université Paris VI.

Dans cet article, nous présentons un certain nombre de résultats représentatifs d'une étude portant sur une trentaine de lactosérum.

LACTOSERUM ETUDIES

On peut classer les lactosérum utilisés pour les essais de corrosion en plusieurs catégories selon leur origine.

- Lactosérum de caséine chlorhydrique : 1,2.
- Lactosérum de caséine lactique : 3,4.
- Lactosérum de fromagerie (Camembert, Pont l'Evêque, Saint-Paulin, Edam...) : 5, 6.
- Lactosérum divers : 7 et 8 (déprotéinés respectivement par addition de H_2SO_4 et de HCl).

Les lactosérum 2 et 4 ont été obtenus par concentration industrielle des lactosérum 1, 3 et 5 respectivement.

Les caractéristiques chimiques de la plupart de ces lactosérum, intéressantes du point de vue corrosion, sont résumées dans le tableau 1. On notera en particulier que les lactosérum 3 à 6 contenaient de l'eau oxygénée en quantité notable.

Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectués les essais de corrosion sont résumées dans le tableau 2. Elles ont été choisies pour reproduire au laboratoire les conditions les plus sévères rencontrées dans les différentes usines d'où proviennent les lactosérum.

Afin d'éviter une évolution de la composition chimique des lactosérum pendant les essais de corrosion (augmentation de l'acidité...) nous ajoutons 1 g de thymol par litre de lactosérum liquide. Nous avons vérifié que l'addition de thymol est sans effet sur les phénomènes de corrosion étudiés.

L'étude que nous avons consacrée à la mesure de l'efficacité de neutralisants et d'inhibiteurs a été réalisée avec le lactosérum n° 5 à 65° C. Les neutralisants ($NaOH$, $Ca(OH)_2$) et les inhibiteurs (CO_2HNa , SO_3K_2 , PO_3Na_3 , $C_6H_5O_7Na_3$) ont été ajoutés à raison de 500 mg/l. Cette quantité était une limite maximale imposée par la teneur en matières minérales déjà élevée du lactosérum.

ALLIAGE UTILISE PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'acier inoxydable utilisé dans ce travail est du type 18 p. 100 Cr, 10 p. 100 Ni (AFNOR z6 CN 18-10 ; AISI 304 ; UGINE NS 21A). Des échantillons de dimensions $1,5 \times 1,5$ cm sont découpés dans une tôle indus-

TABLEAU 1. — Caractéristiques chimiques de certains lactosérum étudiés

Lacto-sérum	Acidité °Dornic	pH 25° C	E.S.T.	Cendres	M.A.T.	Chlorures (NaCl)	Remarques
1	46	4,20	60,0	6,6	7,8	4,2	
2	230	4,15	272,0	30,4	32,6	18,6	Concentré à partir de 1
3	50	4,60	60,1	6,9	10,4	1,5	Contient 1/4 p. 1000 (vol.) H ₂ O ₂
4	331	4,65	445,0	52,1	51,0	11,1	Concentré à partir de 3
5	16	5,95	64,6	5,4	8,7	1,4	Contient 1/4 p. 1000 (vol.) H ₂ O ₂
6	75	5,90	481,0	40,5	65,2	10,4	Concentré à partir du 5

L'extrait sec total (E.S.T.), les cendres, les matières azotées totales (M.A.T.) et les chlorures sont exprimés en g/kg de lactosérum

TABLEAU 2. — Conditions expérimentales des essais

Lactosérum	Température °C	Agitation	Opération reproduite
1	45	modérée	Fabrication de caséine chlorhydrique en semi-continu.
2	45	modérée	Concentration au niveau du 3 ^e effet de l'évaporateur.
3,5	85	modérée	Pasteurisation du lactosérum liquide.
3	70	modérée	Pasteurisation du lactosérum liquide.
5	65	modérée	Pasteurisation du lactosérum liquide.
4,6	42	faible	Concentration au niveau du 3 ^e effet de l'évaporateur.
7,8	65	faible	Fabrication de sérum déprotéiné par coagulation en milieu acide.

trielle hypertrempée, laminée à froid. La préparation des échantillons a été décrite en détail dans un article précédent [1]. L'état de surface est obtenu par polissage mécanique sous eau à l'aide de papier abrasif n° 180 (granulométrie 80 μ) et contact avec l'air ambiant pendant 5 mn après le polissage.

METHODES EXPERIMENTALES

Les risques de corrosion par piqûres sont évalués au moyen de méthodes électrochimiques qui permettent de mesurer le potentiel de piqûres (E_p) et le potentiel maximal (E_{max}) pris par l'alliage en l'absence de courant imposé.

Mesure du potentiel de piqûres (E_p)

La méthode utilisée a été décrite et critiquée dans un article antérieur (Dauvin et Talbot, 1971). Elle consiste à tracer la courbe de polarisation globale potentiocinétique (500 mV/h) à partir de - 600 mV/ECS. Le potentiel de piqûres (E_p) est caractérisé sur la courbe intensité-potentiel obtenue, par une très brusque augmentation de l'intensité. C'est à ce potentiel que se forment les premières piqûres.

Mesure du potentiel maximal (E_{max})

Nous enregistrons la courbe potentiel-temps relative à l'acier inoxydable et nous notons la valeur la plus élevée prise par le potentiel de corrosion (E_{max}).

Compte tenu de la dispersion relativement élevée des résultats [2], E_p et E_{max} ont été déterminés au minimum 4 fois dans les mêmes conditions.

RESULTATS ET INTERPRETATION

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau 3. La première observation que l'on peut faire est que, pour tous les lactosérum étudiés, l'acier inoxydable 18-10 utilisé présente un potentiel de piqûres. Ceci traduit l'existence de risques de piqûres dans tous les cas. Rappelons en effet que si l'acier inoxydable était insensible à la corrosion par piqûres, la courbe de polarisation globale serait caractérisée par une augmentation de l'intensité correspondant non pas à un phénomène de corrosion, mais à l'oxydation de l'eau à un potentiel, variable selon le pH et la température, de l'ordre de + 1650 mV/ECS.

Avant d'essayer d'évaluer les risques réels de corrosion par piqûres, il est important de noter que la valeur réelle du potentiel de

piqûres, que l'on obtient par une technique chronopotentiostatique (Daufin et Talbot, 1971), est inférieure à celle que nous avons mesurée dans ce travail. De plus, l'utilisation d'une petite surface d'essai (1 cm^2) conduit également à des valeurs du potentiel de piqûres plus élevées que lorsque la surface d'essai est supérieure (4 cm^2) (Daufin et Talbot, 1972).

Ainsi, compte tenu des observations faites sur la valeur du potentiel de piqûres (toujours supérieure à la valeur réelle pour les deux raisons précédentes), nous pensons que 3 cas très différents peuvent se présenter lorsque l'on tente de prévoir, à partir des valeurs E_p et E_{max} , la tenue à la corrosion par piqûres d'un alliage déterminé dans un milieu donné.

TABLEAU 3

Potentiel de piqûres (E_p) et potentiel maximal (E_{max}) relatifs
à chaque lactosérum étudié
(moyenne arithmétique d'au moins 4 valeurs)

Lactosérum	T° C	E_p (mV/ECS)	E_{max} (mV/ECS)
1	45	+ 315	+ 40
2	45	+ 135	— 35
3	70	+ 215	+ 90
3	85	+ 180	+ 115
4	42	+ 200	+ 85
5	65	+ 250	+ 20
5	85	+ 170	+ 35
6	42	+ 185	+ 50
7	65	+ 380	— 120
8	65	+ 195	— 120

Premier cas : L'acier inoxydable ne présente pas de potentiel de piqûres. On peut prévoir avec une marge de sécurité totale que l'acier sera insensible à la corrosion quelle que soit la valeur de E_{max} . Ce cas ne s'est jamais présenté dans notre étude.

Deuxième cas : L'acier inoxydable présente un potentiel de piqûres (E_p), et le potentiel maximal de corrosion est supérieur, égal ou légèrement inférieur (de l'ordre de 100 mV) à E_p . On peut affirmer que l'acier inoxydable se corrodera par piqûres. La figure 1 sur laquelle nous avons représenté les limites dans lesquelles varient E_p et E_{max} , montre que c'est le cas des lactosérum 2, 3, 4, 5 et 6.

Troisième cas : Le potentiel de piqûres est supérieur de plus de 100 mV à E_{max} . On peut seulement dire que des risques de piqûres existent. C'est ce que nous nous bornons à constater dans cette étude pour les sérum 1, 7 et 8 (fig. 1). Pour pouvoir évaluer avec

certitude les risques de corrosion par piqûres, il faudrait faire intervenir d'autres paramètres (valeur réelle du potentiel de piqûres, potentiel d'oxydo-réduction du milieu corrosif...). Il est clair que la mesure des valeurs de ces paramètres nécessiterait de très longues études que nous n'avons pas entreprises en raison de l'ampleur déjà importante de notre travail.

Notre étude a permis de mettre en évidence l'influence de 3 facteurs : concentration en ions chlore, température, présence d'eau oxygénée.

Influence de la concentration en ions chlore

Les analyses chimiques effectuées sur les différents lactosérum (tab. 1) conduisent à penser que les chlorures sont responsables de la sensibilité de l'acier inoxydable à la corrosion par piqûres. Compte tenu de nos connaissances actuelles sur la corrosion par piqûres, ce sont en effet les seuls constituants susceptibles d'engendrer des piqûres.

L'influence de la concentration en ions chlore est bien mise en évidence par les résultats obtenus sur les lactosérum 1 et 2. On remarque que les potentiels de piqûres du sérum 2, qui contient le plus de chlorures, sont beaucoup moins élevés que ceux du lactosérum 1. On constate le même phénomène pour les lactosérum concentrés 4 et 6, en dépit d'une diminution de température par rapport aux sérum liquides 3 et 5 dont ils sont issus. Ces résultats confirment bien les conclusions tirées de notre premier travail sur la corrosion par piqûres [1].

Influence de la température

Les essais effectués à deux températures différentes sur les lactosérum 3 et 5 indiquent nettement qu'une élévation de température, pourtant faible (15 à 20° C), abaisse les valeurs des potentiels de piqûres sans modifier sensiblement les valeurs des potentiels E max. Les risques de piqûres sont plus grands à température plus élevée.

Influence de la présence d'eau oxygénée

L'eau oxygénée — ajoutée aux lactosérum pour empêcher les développements bactériens — a pour effet d'élever le potentiel maximal à des valeurs relativement élevées. Ce phénomène est particulièrement net pour les lactosérum 3, 4, 5 et 6. Il est donc clair que l'addition d'eau oxygénée aux lactosérum augmente gravement les risques de corrosion en portant le potentiel maximal à des valeurs très légèrement inférieures et même égales ou supérieures à celles du potentiel de piqûres.

fig. 1

Potentiels de piqûres (Ep) et potentiels maxima (E max) des différents lactosérum étudiés

Comparaison entre les lactosérum de fromagerie et les lactosérum de caséine lactique

Les lactosérum de caséine lactique (3 et 4) se distinguent principalement des lactosérum de fromagerie (5 et 6) par leur pH plus bas (de l'ordre de 4,6 contre 5,1 à 6,4) et par leur acidité beaucoup plus forte (11 à 16 contre 50° D pour les liquides, de l'ordre de 80 contre 340° D pour les concentrés). Or les potentiels de piqûres relatifs à ces deux types de lactosérum sont sensiblement les mêmes pour des conditions de températures et des degrés de concentration identiques. Il semble donc que le pH n'exerce pas une influence aussi importante vis-à-vis de la corrosion par piqûres que de la corrosion uniforme dont l'intensité est généralement plus grande lorsque le pH est plus bas. Nous nous efforcerons d'en trouver une interprétation car on constate des phénomènes semblables lors de l'utilisation de neutralisants.

Cas des lactosérum déprotéinés

Pour ces deux lactosérum (7 et 8), les potentiels de corrosion ont des valeurs sensiblement égales. Par contre, le lactosérum « sulfu-

Lactosérum, n° 5 - 65° C

fig. 2

Potentiels de piqûres (Ep) et potentiels maxima (E max) dans le cas du lactosérum n° 5 à 65° C additionné de neutralisants et d'inhibiteurs

rique » (7) est caractérisé par un potentiel de piqûres nettement plus élevé que le lactosérum « chlorhydrique » (8). Il sera donc préférable de « déprotéiner » les lactosérum à l'aide d'acide sulfurique plutôt qu'avec de l'acide chlorhydrique.

Influence des neutralisants et inhibiteurs

Les résultats relatifs au lactosérum 5 contenant divers neutralisants (NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂) et inhibiteurs (CO₃HNa, C₆H₅O₇Na₃,

TABLEAU 4

Influence des inhibiteurs sur le potentiel de piqûres (Ep) et le potentiel maximal (E max) (étude réalisée sur le lactosérum 5 à 65° C)

Inhibiteur	Néant	NaHCO ₃	NaOH	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	K ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
pH 25° C	5,95	6,4	7,9	6,0	6,0	6,3	7,1	6,4
Ep	+ 250	+ 210	+ 200	+ 240	+ 240	+ 260	+ 210	+ 270
E max	+ 20	— 20	— 30	+ 15	+ 15	— 60	0	— 10

SO_4K_2 ; PA_2Na_3) sont résumés dans le tableau 4 et sur la figure 2. L'analyse de ces résultats met en évidence l'inefficacité de ces additifs à réduire les risques de corrosion par piqûres. Les potentiels de corrosion sont en effet très voisins, que le lactosérum contienne ou non un inhibiteur et quelle que soit la nature de celui-ci. Il en est de même pour les potentiels de piqûres. On peut même remarquer que ces derniers sont légèrement plus bas en présence de NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui pourtant relèvent le plus la valeur du pH. On peut en conclure que l'addition de ces neutralisants et inhibiteurs, à la dose maximale (imposée par la teneur déjà élevée du lactosérum en cendres) de 500 mg/l ne présente absolument aucun intérêt du point de vue anticorrosion.

CONCLUSION

Les divers lactosérum étudiés dans ce travail, dans des conditions aussi voisines que possible de celles utilisées pour leur production, pasteurisation ou concentration peuvent provoquer une corrosion par piqûres sur des équipements en acier inoxydable du type 18 p. 100 Cr - 10 p. 100 Ni. Pour réduire ces risques ou tout au moins la vitesse d'approfondissement des piqûres, il convient de traiter les lactosérum aux températures les plus basses possible, avec des vitesses de circulation élevées, lorsque, bien entendu, la conception des équipements le permet. L'addition d'eau oxygénée, à quelque teneur que ce soit, est à proscrire totalement. Aucun additif classique (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2HNa , K_2SO_4 , PO_4Na_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) n'est susceptible de réduire les risques de corrosion par piqûres à des teneurs compatibles avec la bonne commercialisation de la poudre de lactosérum.

En conséquence, en dehors des procédés déjà utilisés pour pré-traiter les lactosérum (échange d'ions, osmose inverse...), mais que tous les industriels ne désirent pas adopter, la seule solution à ces problèmes de corrosion par les lactosérum réside dans des modifications appropriées de la conception des équipements. C'est dans ce sens que nos travaux s'orientent actuellement.

Remerciements

Nous remercions bien vivement les Etablissements Préval (Montauban), Lesaffre, Froval et Célia (Craon et St-Florent-le-Vieil) d'avoir bien voulu nous fournir les lactosérum qui ont fait l'objet de ce travail.

Résumé

L'analyse électrochimique du comportement d'un acier inoxydable du type 18-10 montre que cet alliage est sensible à la corrosion par piqûres par différents lactosérum. L'influence de la température, de la concentration et de l'addition d'eau oxygénée a été étudiée. Les risques de corrosion par piqûres ne sont pas réduits par addition d'inhibiteurs aux lactosérum.

Summary

Electrochemical analysis of the behaviour of an austenitic 18-10 stainless steel shows that this alloy is sensitive to pitting corrosion by various wheys. The influence of temperature, concentration and addition of oxygen peroxide has been studied. Pitting corrosion is not reduced by adding inhibitors to wheys.

Bibliographie

- (1) DAUFIN (G.) et TALBOT (J.) (1971). — *Le Lait*, LI, (509-510), 661-677.
- (2) DAUFIN (G.) et TALBOT (J.). — Résultats non publiés.

Reçu pour publication en février 1972.