

50376  
1986  
130

# MÉMOIRE

présenté au

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS  
CENTRE ASSOCIÉ DE LILLE

pour obtenir le titre d'Ingénieur C. N. A. M.

Mention Métallurgie

---

Contribution à l'Étude de la Corrosion  
des Tubes d'Acier  
dans les Évaporateurs de Sucrerie de Betteraves

---

Membres du Jury : M. MARION  
M. COURNOT  
M. LENARD  
M. DE BROUDELLES  
M. FOURET  
M. TRIDOT

Présenté à Lille, le 17 Juin 1986

par

MICHEL DUSART

SCD LILLE 1



D 030 272417 1

50376  
1966  
130

Nous remercions Messieurs les Directeurs du Conservatoire National des Arts et Métiers grâce à qui il nous a été possible d'accéder à la promotion supérieure.

Nous remercions Monsieur le Professeur Marion, professeur principal de l'enseignement de la Métallurgie au Conservatoire National des Arts et Métiers (Centre Associé de Lille) pour l'aide et les conseils qu'il nous a constamment apportés au cours de nos études.

Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs les Professeurs De Broutelles, Fouret et Tridot pour l'enseignement qu'ils nous ont donné.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur Rétafi Directeur du Centre de Recherches de la Société Fives-Lille-Cail, Monsieur Jaspert, Chef des Services Techniques Métallurgiques et Monsieur Lenard Chef du Laboratoire de Chimie, pour la possibilité qu'ils nous ont accordée de terminer par ce mémoire nos études au Conservatoire National des Arts et Métiers.

## CORROSION DE L'ACIER PAR VOIE HUMIDE

---

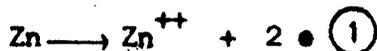
La corrosion des métaux et de leurs alliages résulte de leur tendance naturelle à revenir à leur état originel de minéral sous l'action des réactifs liquides ou gazeux. De là à penser que la corrosion n'était que la manifestation de la seule affinité chimique des métaux il n'y avait qu'un pas, mais ce concept strictement chimique de la corrosion s'est vite révélé trop simpliste et insuffisant pour expliquer de nombreux phénomènes de corrosion.

Les expériences d'Evans ont mis en évidence la nature électrochimique des phénomènes de corrosion des métaux.

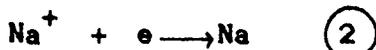
La corrosion électrochimique concerne l'attaque irrégulière des métaux par des liquides ioniques. Cette irrégularité résulte de l'existence de piles localisées à l'interface métal-solution. Ces piles activent la corrosion chimique car elles entretiennent des courants électriques qui produisent des attaques localisées progressant en profondeur, elles sont dues à des hétérogénéités du métal ou à une hétérogénéité de la solution.

### 1 - Considérons un matériau métallique hétérogène :

Plongeons un barreau de fer et un barreau de zinc dans une solution de chlorure de sodium. Le potentiel de dissolution du zinc étant plus grand que celui du fer, le zinc émettra dans la solution une plus grande quantité d'ions et aura tendance à acquérir un potentiel plus électro-négatif. La surface du zinc jouera le rôle d'anode et elle émettra l'ion  $zn^{++}$  suivant la réaction :



Le fer jouera le rôle de cathode et les ions sodium de la solution se déchargeront sur lui suivant la réaction :



A l'intérieur du barreau il y aura transport d'électrons du zinc au fer c'est pourquoi la réaction (1) n'est pas équilibrée et peut aboutir à la disparition totale du zinc.

Les cas de corrosion par hétérogénéité de composition du métal ne sont pas aussi tranchés sinon les problèmes seraient vite résolus ; en effet, les piles provenant du métal sont souvent à l'échelle microscopique et quels que soient les moyens d'élaboration et de mise en forme, leur existence est inévitable ; parmi les couples locaux il ne faut pas seulement envisager ceux dus à la présence de deux métaux différents mais même à deux cristaux d'un même métal ayant des orientations différentes ou ayant subi certaines actions physiques ou mécaniques ou dont les états de surface sont perturbés. D'une manière générale toutes les causes pouvant provoquer des perturbations dans le réseau peuvent, pour un même métal, provoquer des zones présentant entre elles des différences de potentiel donc entraîner des corrosions électrochimiques.

Comme piles locales, il faut également noter celles provenant des composés intermétalliques, des inclusions d'oxydes, de sulfures, d'alumine dont le potentiel de dissolution est différent de celui de la matrice dans laquelle elles sont incorporées.

Si l'inclusion est anodique par rapport au métal de base, l'attaque sera dangereuse car elle progressera en profondeur.

2 - Considérons un liquide hétérogène :

En pratique, ce que l'on rencontre le plus couramment est l'hétérogénéité due à la teneur variable en oxygène. Nous ne rappelons que pour mémoire l'expérience de la goutte due aux travaux d'Evans pour la caractérisation de ce processus d'attaque.

3 - Considérons un appareil en service :

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que la corrosion correspondant aux piles locales inhérentes au métal, tel que le livre le métallurgiste et au liquide corrosif ; c'est le mode de corrosion étudié dans les laboratoires sur des éprouvettes de petites dimensions.

La mise en oeuvre du matériau et l'utilisation en service des appareils font apparaître d'autres hétérogénéités donnant naissance à des piles qui sont un facteur nouveau de la corrosion. Nous citerons particulièrement :

- les écrouissages locaux ;
- les différences de traitements thermiques ;
- les dépôts de matière solide ;
- les différences de température ;
- la vitesse de circulation du liquide.

L'expérience a montré l'importance majeure de ces piles qui sont le plus souvent à l'échelle macrographique et que l'on cherche à éliminer au maximum dans les essais conventionnels de corrosion en laboratoire alors que très souvent, c'est ce type de corrosion qui déterminera le comportement d'un appareil en service. Les essais de laboratoire doivent donc être complétés d'essais dans des stations expérimentales et l'on attend beaucoup dans ce domaine de la méthode dite "du couplage des courbes

de polarisation.

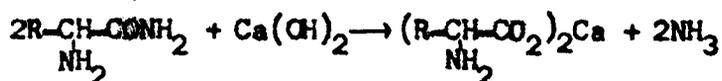
Les piles exomorphiques qui se produisent dans les installations industrielles se prêtent à la représentation par des modèles. On place une éprouvette du métal étudié en situation d'anode puis en situation de cathode dans une cellule électrolytique contenant le milieu corrosif. On détermine pour chaque pôle la courbe de polarisation  $E = f(i)$  et on trace les 2 courbes sur un même diagramme. Sur le diagramme ainsi obtenu, l'intersection des 2 courbes correspond au point de corrosion maximale. Cette méthode a déjà donné de bons résultats pour l'étude de la corrosion par aération différentielle et l'étude des rapports de surface entre anode et cathode.

## CORROSION DES EVAPORATEURS DE SUCRERIE

---

### 1 - Historique :

- Autrefois les sucreries utilisaient dans leurs évaporateurs des tubes de cuivre ou de laiton. Une grande proportion des sucreries a abandonné ces métaux au profit de l'acier doux pour deux raisons essentielles: d'une part le prix élevé du cuivre et de ses alliages et d'autre part la durée limitée des alliages cuivreux par suite de la corrosion coté vapeur par l'ammoniac ; en effet, au cours de la carbonatation, certaines impuretés azotées solubles se transforment, sous l'action de la chaux, en produisant de l'ammoniac, suivant la réaction :



- Parallèlement à ce changement dans la nuance du métal utilisé on assistait à une évolution de la technique sucrière, en particulier :

Elévation progressive des températures d'évaporation : 110, 120 et même 130° pour la vapeur d'alimentation du 1er corps.

Epuration plus poussée des jus par la mise en service de systèmes de décalcification afin de supprimer les nettoyages pendant la campagne et de conserver un bon coefficient de conductibilité thermique mais conduisant à la disparition des pellicules protectrices.

- Depuis la campagne 1953-54, nous avons eu connaissance de cas de corrosion particulièrement sévères amenant le percement d'un tube de 2 mm en une campagne de 90 jours.

## 2 - Corrosion des évaporateurs :

Deux principaux cas de corrosion peuvent se manifester dans les évaporateurs de sucreries, d'une part les corrosions extérieures du côté vapeur, d'autre part les corrosions intérieures du côté jus. Les corrosions extérieures sont les plus fréquentes mais leurs causes sont assez bien connues aussi ne prêtent-elles que rarement à discussion. Il n'en est pas de même des corrosions intérieures ; seul ce dernier phénomène fera l'objet de notre étude.

On note généralement que les corrosions intérieures ne se manifestent que sur les tubes des 1er et 2ème corps qu'il s'agisse d'un triple, quadruple ou quintuple effet et sur la 1ère caisse Kestner lorsque le triple effet est précédé de préévaporateurs de ce type, alors que le jus qui circule dans ces caisses est précisément à pH fortement alcalin et à concentration la plus faible en matières sèches.

## 3 - Types de corrosion :

Les corrosions intérieures ont ceci de particulier qu'elles affectent les formes les plus diverses et ne reproduisent pratiquement jamais les formes classiquement connues : généralisées, par piqûres ou intergranulaires.

Nous rendons compte ci-après de l'aspect des tubes provenant de 2 sucreries différentes qui ont subi des corrosions brutales au cours de l'année 1965. Le faciès de la corrosion, comme nous pouvons le voir sur les photos suivantes, est différent non seulement entre les corps d'évaporation mais également le long d'un même tube. Ces différences sont dues à un grand nombre de facteurs locaux tels que dépôts calcaïques, vitesse d'évaporation, turbulence du liquide, dégagement de gaz etc...

Toutefois un facteur commun semble avoir joué dans tous les cas :

- ces tubes proviennent du 2ème effet de l'évaporation ;
- l'analyse chimique du métal est conforme à la nuance ;

	C	Si	Mn	P	S	Cu
Tube A	0,08	0,05	0,54	0,018	0,034	0,12
Tube B	0,11	0,11	0,48	0,018	0,029	0,11
Tube C	0,09	0,10	0,52	0,019	0,020	0,03

- le dosage du cuivre sur des prélèvements effectués dans les zones corrodées donne des chiffres allant jusque 1,50 % ;
- des coupes du métal effectuées dans la partie corrodée et dans la partie non corrodée indiquent que le métal est sain, à grains fins et réguliers, sans trace d'écrouissage ni de corrosion intergranulaire ;
- selon les renseignements donnés par la direction des 2 sucreries, les tubes corrodés se répartissent au hasard et la corrosion se manifeste à n'importe quelle hauteur des tubes.

FORMES DE CORROSION HABITUELLEMENT RENCONTREES EN SUCRERIE



L'examen macrographique des tubes nous révèle 4 types principaux de corrosion :

- 1 - Des cavités profondes mais de petit diamètre, de 1 à 3 mm en général, soit circulaires soit plus fréquemment avec un étirement longitudinal pouvant même atteindre une quinzaine de millimètres dans une zone ayant à peine subi une corrosion généralisée.
  
- 2 - Des rainures profondes et faisant le tour du tube sur un fond pratiquement non corrodé bien qu'à nu.
  
- 3 et 4 - Des zones de forte attaque généralisée, avec fond déprimé par rapport à l'épaisseur nominale du tube et limitées par des rainures encore plus profondes, soit faisant le tour du tube (3), soit circulaires comme une empreinte (4). Ces rainures sont souvent perpendiculaires à l'axe du tube, parfois inclinées à 45° par rapport à cet axe.

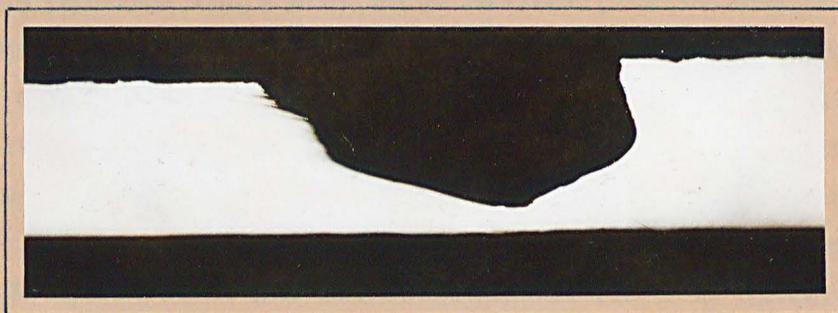
Ces 4 types de corrosion peuvent présenter une particularité commune : la présence de gradins dans les cavités ou rainures : les photos ci-après montrent : un agrandissement de l'un de ces gradins qui semble indiquer qu'au phénomène de corrosion se superpose celui de la cavitation, et la coupe d'une rainure perpendiculaire à l'axe du tube.

GRADINS D'UNE PLAGE DE CORROSION



x 11

COUPE D'UNE RAINURE PERPENDICULAIRE A L'AXE DU TUBE



x 11

RENSEIGNEMENTS PRELIMINAIRES

---

1 - Bibliographie :

La corrosion des évaporateurs de sucrerie a attiré l'attention de nombreux chercheurs mais ce sont les allemands surtout qui ont publié les résultats de leurs études, ceci est probablement dû au fait que pour la seule année 1956, ce pays a enregistré 17 usines sur 70 où les corrosions ont présenté un caractère catastrophique, nécessitant le retubage complet. Nous n'avons trouvé en France que peu d'études à ce sujet.

Pour F. Todt (1 et 2) les corrosions des tubes d'évaporateurs de l'industrie du sucre sont dues uniquement aux piles d'aération différentielle et, par voie de conséquence à la présence d'oxygène dans le jus même en très faible quantité.

Cet auteur compare les conditions qui règnent dans l'appareil d'évaporation à celles d'une chaudière à haute pression. D'après ses indications, la corrosion dans une chaudière qui fonctionne à environ 400° avec un pH situé entre 8 et 10, ne devient plus intense que lorsqu'il y a présence d'oxygène de l'air dans la vapeur. D'après cet auteur les corrosions des évaporateurs de sucrerie ne peuvent être dues qu'à des piles d'aération différentielle. Mv Lillienskibld (3) fait état de la détermination en fer, en calcium et en oxygène dans le jus, une augmentation de la dureté du jus diminue fortement la teneur en fer et une augmentation anormale de la dureté du jus mit complètement fin à la dissolution du fer.

Wolf (4) a tenté d'étudier l'évolution de la corrosion en fonction de la teneur en oxygène du jus, mais les chiffres obtenus ne suffisent pas à l'appréciation quantitative de la corrosion.

Pour Katz (5) la dépolarisation par l'oxygène est la condition pour la dissolution continue du métal ; la vitesse de corrosion dépend de la température, du pH et de la précipitation sur les tubes de sels de calcium insolubles ; précipitation fortement diminuée et parfois négligeable depuis la mise en service des résines d'adoucissement. De même, cet auteur attribue à la vitesse d'écoulement du jus dans les tubes une certaine influence, étant donné que les liquides en mouvement attaquent plus fortement le fer et les autres métaux que les liquides immobiles. Sur la base d'un cas d'avarie, cet auteur attire l'attention sur la possibilité de la formation d'une pile locale par précipitation du cuivre en provenance du jus.

U. Stark (6) croit que les corrosions sont provoquées par des acides provenant des produits de décomposition du jus ; c'est également l'avis du professeur Dubourg (7) qui, pour une température de 110°, note un abaissement de pH de 9 à 4 en 2 heures pour un jus statique.

J. Dedek et Dolak (8) ont étudié l'influence du pH sur la vitesse de corrosion ; des essais industriels ont montré une diminution de la corrosion avec l'augmentation du pH. V. Bocioga et A. Tatiana (9) ont constaté en Roumanie que pour une même qualité du métal, les tubes provenant de l'étranger résistaient plus longtemps que les tubes fabriqués dans le pays ; pour eux, la différence viendrait du fait que les tubes étrangers sont phosphatés pour le transport et le stockage.

Garino (10) a basé toute son étude sur la corrosion dans les évaporateurs de sucrerie sur l'action des ions chlore dont le rôle est prépondérant lors de l'attaque par piqûre, des tôles d'acier et des couches protectrices d'oxydes.

## 2 - Statistique :

Certaines sucreries signalent périodiquement des corrosions catastrophiques alors que d'autres ne se plaignent jamais de tels phénomènes et comptent une durée de vie moyenne de leurs tubes de 8 à 10 années et parfois plus. Pour avoir une idée de l'importance et de la fréquence des avaries par corrosion des évaporateurs coté jus, nous avons envoyé un questionnaire à toutes les sucreries françaises, en espérant pouvoir dégager quelques facteurs provenant du mode de fabrication qui seraient susceptibles d'agir sur les différences de comportement du métal.

Bien que ce phénomène de corrosion soit un problème intéressant particulièrement les fabricants de sucre, il faut avouer que nous n'avons pas trouvé auprès de ceux-ci toute la compréhension désirée. Nous n'avons jusqu'ici obtenu en effet que 30 % de réponses et la statistique ne peut être établie sur un si faible pourcentage, d'autant plus que tout laisse supposer que parmi ceux qui n'ont pas répondu, beaucoup ne doivent pas être touchés par le problème.

L'étude des réponses obtenues nous permet de dégager quelques constatations :

- la corrosion est presque uniquement localisée au 2ème effet de l'évaporation ;
- toutes les sucreries sujettes à ce type de corrosion travaillent avec décalcification du jus ;
- la corrosion se produit les années où le pH est sujet à des variations importantes avec des passages à pH 6 pendant quelques heures ;
- ce phénomène semble limité aux sucreries des départements suivants :  
Aisne, Oise, Eure, Seine et Marne.

Dans ces régions les betteraves ont une teneur plus élevée

en azote aminé et donnent à l'épuration des jus riches en ammoniac. Dans les régions voisines de la mer : Nord, Pas-de-Calais et Somme les cas de corrosion sont beaucoup plus rares, ce qui vient en contradiction avec la théorie de Garino qui relie la corrosion à la teneur en chlorures.

- L'enrichissement possible en oxygène avant évaporation ne semble pas devoir être directement lié à la corrosion, en effet, les usines qui font arriver le jus dans le bac en dessous du niveau sont autant sujettes, à ce phénomène que les usines où le jus atteint ce stade de la production après une chute de 1 mètre à l'air libre ;
- de conversations particulières avec certains fabricants il apparaît qu'il est difficile de faire ressortir un facteur plutôt qu'un autre ; d'une année à l'autre, il leur arrive de faire varier trop de paramètres dans le mode de travail notamment la suppression de la sulfitation et du bouillissage après l'installation de la décalcification.

### 3 - Causes probables :

Des renseignements trouvés dans la bibliographie, de notre enquête auprès des fabricants de sucre et de l'expérience acquise lors de l'examen de quelques cas de corrosion, nous pensons pouvoir dégager les causes probables de la détérioration rapide des tubes d'évaporateurs.

#### 3-1 - Action de l'oxygène :

Le faciès de l'attaque présente certaines analogies avec les schémas d'Evans dus à des piles d'aération différentielle, c'est probablement pour cette raison que de nombreux auteurs ont attribué la corrosion des tubes à la présence d'oxygène dans le jus, mais le grand nombre d'attaques nécessiterait une très grande quantité d'oxygène en solution dans le jus sucré, alors que cette solubilité doit décroître avec la température et la concentration en sels. Nous pensons que l'oxygène présent dans le jus à l'état de traces, pourrait ne pas agir en tant qu'initiateur

de la corrosion, mais comme dépolarisant de piles formées par une autre cause.

### 3-2 - Action de la décomposition du sucre sous l'effet de la chaleur :

Des essais réalisés en laboratoire, montrent que les jus sucrés se décomposent à partir de 100°, en donnant des acides organiques particulièrement agressifs; mais les sucreries françaises travaillent sensiblement toutes à la même température, de l'ordre de 120 à 130° C, or la statistique montre que les corrosions brutales ne se manifestent que dans certaines zones géographiques, il faudrait donc admettre que pour certaines compositions, dans ces régions, les jus sont plus sensibles que d'autres à la décomposition. D'autre part, étant donné la vitesse de circulation du jus dans les tubes, la décomposition ne peut se produire que lorsque du liquide sucré se trouve surchauffé et isolé sous un revêtement poreux ; la généralisation des procédés de décalcification qui suppriment les dépôts épais à l'intérieur des tubes, semble contredire cette théorie que nous pensons vérifier au cours d'essais de moyenne durée.

### 3-3 - Action du cuivre :

L'examen pratique des tubes que nous ont fait parvenir quelques sucreries après leurs déboires de la campagne 1964-1965 nous a permis d'avancer une autre hypothèse. Les bords des zones attaquées présentent des teneurs en cuivre particulièrement élevées atteignant 1,5 et même 2 % du métal de base. Tous les tubes corrodés qui nous sont parvenus présentaient cette particularité.

Il nous semble donc que l'on puisse attribuer les corrosions brutales, à l'activité de la pile fer-cuivre qui est particulièrement agressive dans le domaine de température utilisées dans les stations d'évaporation.

### 3-4 - Théorie proposée :

Il a été démontré (11-12-13-14) que le mode de fertilisation et surtout les conditions climatiques ont une influence considérable sur la composition des betteraves ; en périodes sèches, on constate une augmentation notable des matières azotées au détriment de la teneur en sodium et en potassium. Il en résulte après la purification des jus, une teneur très grande en ammoniac volatil ce qui conduit à des pH instables et à une dissolution des parties en alliage cuivreux telles que les vannes et les soupapes. En période humide les jus contiennent moins de corps aminés, il en résulte une teneur plus faible en ammoniac dans le jus, les pièces en alliage cuivreux ne sont pas attaquées. Le cuivre ainsi dissout dans le jus sous forme de cupramine va se déposer sur les microcathodes des tubes d'acier. Il en résulte des piles très dangereuses qui sont dépolarisées par les traces d'oxygène toujours présentes dans les jus.

Les réponses à notre questionnaire ayant montré une attaque préférentielle du 2ème corps, nous pensons pouvoir expliquer ce phénomène de la manière suivante :

- dans le 1er corps, le carbonate présent pourra former une couche de protection de carbonate de calcium avec la calcium résiduel encore présent dans le jus, après passage sur les résines d'adoucissement. En raison de la faible teneur en calcium les acides organiques, tels que l'acide citrique et l'acide oxalique ne pourront précipiter sous forme de sels de calcium qu'en fin de station d'évaporation, de sorte que cette partie est également protégée. Par contre les précipitations sont minimales dans le 2ème corps ;
- Bien que ce soit dans le 1er corps d'évaporation que la vapeur soit à la température la plus élevée, le jus arrive trop froid dans cette partie de l'installation, il subit un réchauffage de sorte que ce n'est qu'à partir du 2ème effet que la solution à évaporer est à la température de la vapeur d'alimentation.

## METHODES D'ESSAI

---

La résistance à la corrosion ne constitue pas une caractéristique absolue d'un métal. La résistance à la corrosion n'est pas une propriété inhérente au métal mais une propriété qui dépend de la nature du métal et de la nature du milieu. Chaque méthode d'essai doit tenir compte de ce principe.

### 1 - But des essais de corrosion :

- Etude du phénomène d'attaque ;
- Recherche de relations entre les caractéristiques du métal et la résistance à la corrosion ;
- Comparaison de divers matériaux dans le milieu considéré ;
- Etude de systèmes de protection.

### 2 - Conditions auxquelles doit satisfaire un système d'essai :

- La méthode doit être simple, tenir compte des derniers perfectionnements scientifiques et permettre d'assurer un contrôle rigoureux ;
  - La méthode doit permettre de reproduire le type de corrosion qui affecte le matériau dans la pratique ;
  - L'interprétation des résultats doit être facile.
- Les méthodes électrochimiques de laboratoire semblent le mieux satisfaire à ces diverses conditions.

### 3 - Etudes électrochimiques de la corrosion :

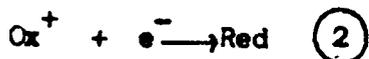
Il s'est avéré que les essais conventionnels de corrosion où l'on mesure des pertes de poids, des diminutions d'épaisseur etc... donnent des résultats qui, bien souvent ne sont pas extrapolables à la pratique industrielle et ont ainsi conduit à de nombreux déboires. Comme l'ont déjà signalé de nombreux auteurs, les essais électrochimiques constituent une technique beaucoup plus sûre car ils s'attaquent à la base même du phénomène de corrosion, processus électrochimique. On peut ainsi étudier au laboratoire un problème de corrosion jusque dans ses ultimes conséquences pratiques.

Les expériences d'Evans ont mis en évidence la nature électrochimique du phénomène de corrosion et on admet maintenant que la corrosion d'un métal M de valence z s'effectue par le processus suivant. La surface du métal est le siège de 2 réactions d'électrodes :

1 réaction anodique de dissolution



1 réaction cathodique de réduction



Ox étant une espèce chimique contenue dans la solution et susceptible de se réduire.

Le débit des électrons correspondant à ces réactions représente un courant électrique, anodique  $i_a$  pour la réaction 1, cathodique  $i_k$  pour la réaction 2. Comme toutes les réactions électrochimiques, ces réactions admettent chacune un potentiel d'équilibre :  $E_a$  pour  $i_a = 0$

$E_k$  pour  $i_k = 0$

Sous l'influence de diverses causes d'irréversibilité ces réactions sont polarisées, c'est-à-dire qu'à chaque valeur de  $i_a$  et  $i_k$  non nulle, correspond une valeur de potentiel  $E$  différente du potentiel de dissolution  $E_D$ . Les courbes  $E = f(i_a)$  et  $E = f(i_k)$  sont appelées courbes de polarisation élémentaires.

Quant un métal se corrode en absence de tout courant électrique extérieur, comme il ne peut y avoir accumulation d'électricité, la quantité d'électricité qui entre dans le métal est égale à tout instant à celle qui en sort et on a  $i_a = -i_k$ . Le potentiel de dissolution  $E_D$  se réglera de façon que  $i_a = -i_k$ . La valeur commune  $i_c$  de  $i_a = -i_k$  est appelée courant de corrosion, elle est reliée à la vitesse de corrosion du métal par la loi de Faraday appliquée à la réaction 1.

Les courbes de polarisation élémentaires sont inaccessibles à l'expérience, on a cependant imaginé des techniques permettant de les déduire d'expériences indirectes ou d'en déterminer certaines caractéristiques dont la plus importante est le courant de corrosion  $i_c$ .

La technique expérimentale la plus courante consiste à tracer la courbe  $E = f(I)$  ou  $E = f(\log I)$ ,  $E$  étant le potentiel métal solution mesuré et  $I$  le courant fourni par une source extérieure.

Cette courbe est la courbe de polarisation globale. Dans ces conditions, à tout moment le courant global  $I$  est égal à  $i_a + i_k$ .

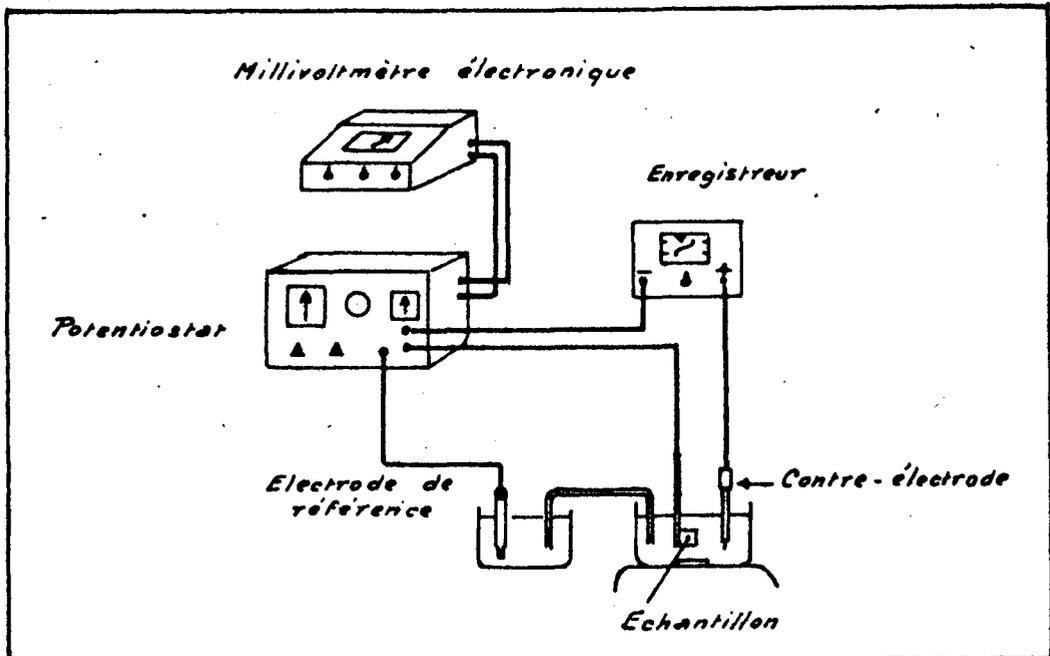
Cette équation signifie que la courbe de polarisation globale est la résultante des courbes individuelles (ou élémentaires). En particulier quand  $I = 0$  on a  $i_a = -i_k = i_c$ .

Très généralement dans les problèmes de corrosion la réaction cathodique disparaît au dessus de son potentiel d'équilibre  $E_k$ .

Le tracé de la courbe  $E = f(\log I)$  permet de déterminer les portions anodique et cathodique de la courbe globale : droites de Tafel.

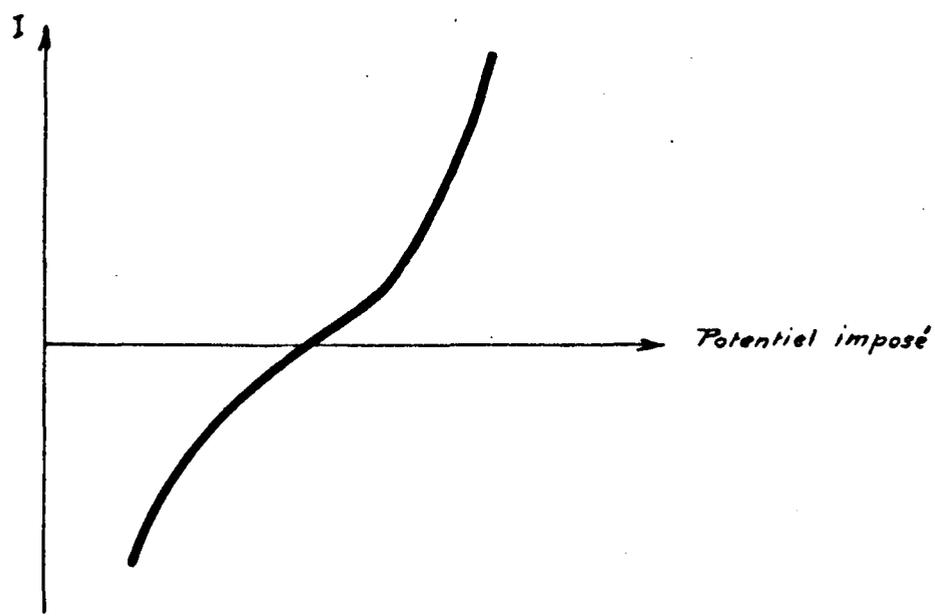
L'extrapolation de la droite de Tafel au niveau du potentiel de dissolution ED donne le courant de corrosion  $i_c$ .

Les courbes de polarisation sont obtenues à l'aide de l'appareil potentiocinétique schématisé ci-dessous :

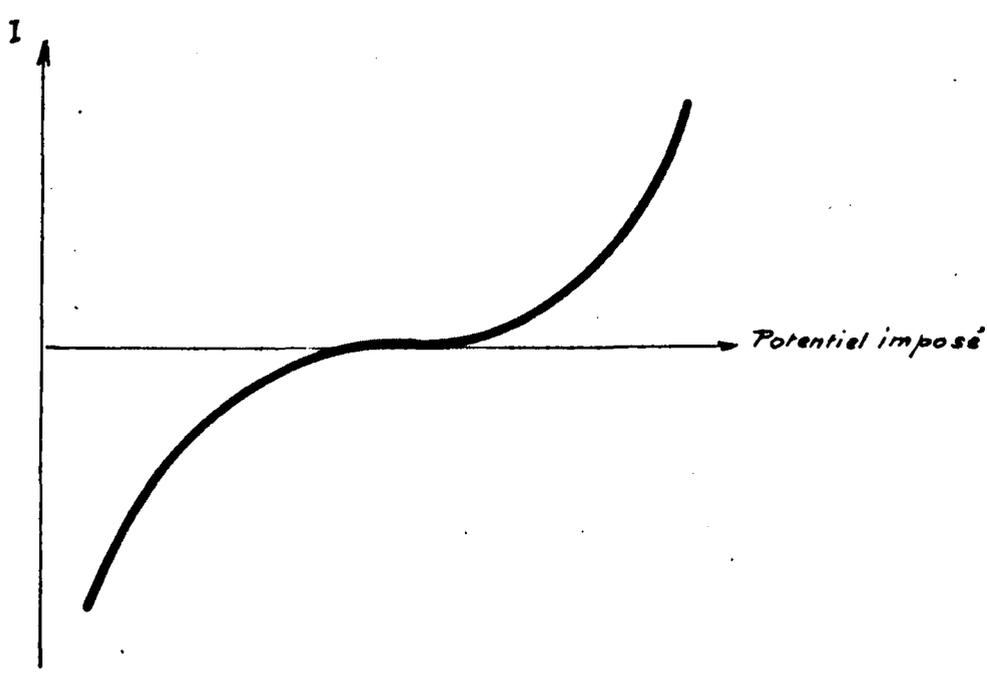


Selon le métal et l'électrolyte envisagé, les courbes enregistrées se présentent sous deux formes.

SYSTEME RAPIDE



SYSTEME LENT



## PROGRAMME D'ESSAIS

---

### 1 - En laboratoire :

La teneur relativement élevée en cuivre des dépôts à l'intérieur des tubes corrodés, nous a amené à étudier particulièrement la variation de la différence de potentiel du cuivre et des divers aciers couramment utilisés pour la fabrication des tubes dont les dimensions sont compatibles avec les anciennes installations de l'industrie sucrière.

#### 1-1 : Métal utilisé :

##### 1-1-1 - Pour l'étude du phénomène d'attaque :

Lors d'essais industriels effectués au cours des années précédentes nous n'avons noté aucune différence de comportement de divers aciers ordinaires couramment utilisés. Nous avons effectué le retubage complet d'une caisse d'évaporation de la manière suivante :

- 1/4 en tubes fabriqués à partir de feillard laminé à froid en acier Thomas doux ordinaire ;
- 1/4 en tubes fabriqués à partir de feillard laminé à chaud en acier Thomas doux ordinaire ;
- 1/4 en tubes fabriqués à partir de feillard laminé à froid en acier Martin doux ordinaire ;
- 1/4 en tubes fabriqués à partir de feillard laminé à chaud en acier Martin doux ordinaire.

Dans une autre sucrerie nous avons installé des tubes soudés et des tubes non soudés. Après 2 années les attaques ont nécessité le remplacement de tous ces tubes dont la résistance à la corrosion était

identique. A partir de ces résultats nous avons décidé de n'utiliser qu'une seule nuance d'acier ordinaire pour nos essais de laboratoire destinés à l'étude du phénomène d'attaque.

Il s'agit de l'acier A37 soudé électriquement utilisé couramment en industrie sucrière.

1-1-2 - Pour la comparaison de divers matériaux :

- il est établi que l'addition d'un faible pourcentage de cuivre à un acier doux sain et homogène confère à ce métal un accroissement notable de résistance vis-à-vis de certains agents destructeurs, notamment pour certains acides organiques dilués. Nous avons voulu essayer cet alliage peu coûteux par rapport aux aciers inoxydables ;
- l'utilisation sans cesse croissante des aciers inoxydables nous a conduit à envisager leur emploi pour la fabrication des tubes d'évaporateurs et, pour le cas où les résultats se révéleraient intéressants, nous pensons incorporer dans ces nuances un acier à 9 % de chrome.

1-1-3 - Protection par revêtements :

- phosphatation : nous avons vu dans la bibliographie que certains auteurs attribuent une meilleure résistance à la corrosion au fait que des tubes étaient phosphatés. Nous avons voulu vérifier cette hypothèse par une série d'essais avec de l'acier A37 phosphaté ;
- traitement à la soude et au nitrite de soude : pour tenter de vérifier la théorie selon laquelle les tubes ayant subi un décapage à l'acide chlorhydrique suivi d'une neutralisation à la soude, résistent mieux à la corrosion, nous avons effectué une série d'essais avec de l'acier doux ordinaire ayant subi ce traitement.

1-2 : Electrolyte utilisé :

Il n'a pas été possible d'obtenir dans la littérature et les laboratoires spécialisés la composition exacte des jus de betterave qui circulent dans les évaporateurs du fait de l'extrême variation de composition selon de nombreux facteurs. Nous avons effectué nos essais électrochimiques avec une solution synthétique dont la teneur en matières sèches ressemble à celle du 2ème corps d'évaporation, partie de l'installation où la corrosion est généralement la plus importante.

Tous nos essais ont été réalisés avec une solution de base dont la composition est la suivante :

Sucre .....	150 g
K <sub>2</sub> O .....	2 g
Na <sub>2</sub> O .....	1 g
Acide glutamique .....	0 g 3
Acide amino-acétique .....	0 g 1
Eau .....	1 litre

1-3 : Essais effectués :

1-3-1 - L'examen des réponses des fabricants de sucre à notre questionnaire nous ayant révélé que les corrosions brutales ne se produisaient que les années où le pH était sujet à des fortes diminutions, nous avons mesuré les variations des différences de potentiel des piles formées par le cuivre et les divers aciers retenus pour nos essais.

1-3-2 - Nous avons tracé les courbes de polarisation des diverses nuances d'acier en fonction du pH et de la température.

1-3-3 - Nous avons tracé en fonction du pH et de la température les variations de l'intensité de corrosion résultant de la pile Fer-Cuivre.

1-3-4 - Effet du potentiel imposé sur des échantillons d'acier A37 pour déterminer le processus d'attaque.

1-3-5 - Etude de la formation des dépôts de cuivre.

## 2 - En sucrerie :

Nous avons vu que les essais électrochimiques sont actuellement les meilleurs moyens d'étude de la corrosion en laboratoire mais ils ont toutefois l'inconvénient d'éliminer certains facteurs comme ceux qui proviennent de la géométrie de l'installation ; afin de tenir compte de la nature exacte des jus, de l'état de conservation des betteraves et des différents traitements en cours de fabrication, nous avons installé dans une sucrerie ayant précédemment subi des corrosions brutales, un évaporateur pilote et, dans les 2 caisses particulièrement sujettes à la corrosion, des tubes ayant subi des traitements de surface particuliers. Nous avons en outre suivi, pendant la période de fabrication, l'évolution de certaines caractéristiques physiques et chimiques du jus sucré.

### 2-1 : Evaporateur pilote :

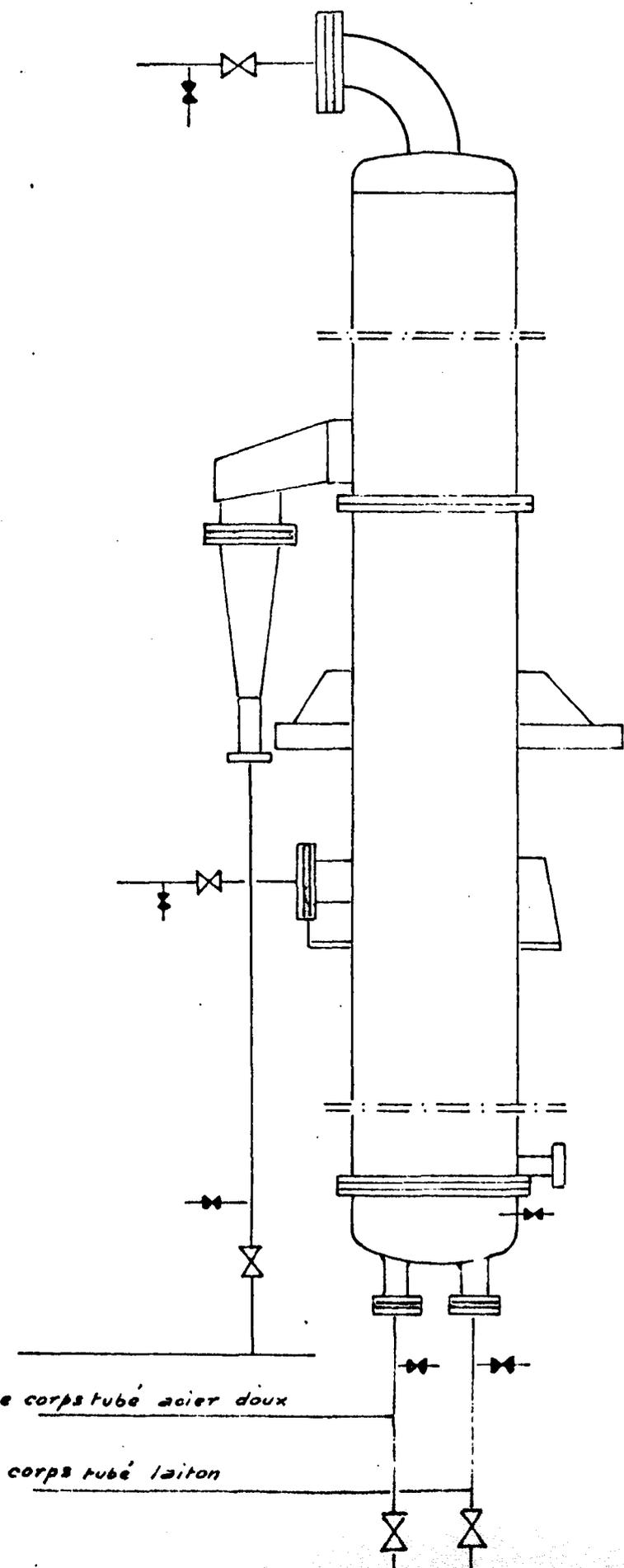
Cet appareil expérimental construit suivant le schéma ci-après est séparé à l'intérieur en 2 parties identiques l'une est alimen-

tée par les jus venant du 1er corps, tubé en acier doux, l'autre par le jus venant du 2ème corps tubé en laiton ce qui doit nous permettre en cours de campagne d'observer si l'on peut rattacher l'augmentation de la corrosion au fait que les solutions viennent d'une installation en métal cuivreux ou en acier.

D'autre part des tubulures à l'entrée et à la sortie de chaque compartiment doivent nous permettre de jouer sur la composition du jus à l'entrée des tubes par l'introduction de divers constituants et de faire des prélèvements pour analyse après évaporation.

Chaque compartiment est composé de 12 tubes de 2 m 700 de long et 31-35 de diamètre, la moitié de ces tubes est à l'état brut de livraison, l'autre moitié a subi un traitement de phosphatation.

### SCHEMA DE L'EVAPORATEUR EXPERIMENTAL



Sortie corps tube acier doux

Sortie corps tube laiton

## 2-2 : Essais de longévité :

Nous avons installé dans les 2 caisses d'évaporation particulièrement sujettes à la corrosion brutale, des tubes ayant subi différents traitements de surface.

## 2-2-1 - Etudes des tubes destinés aux essais :

Afin d'éliminer au maximum les facteurs inhérents au métal nous avons fait l'analyse chimique et un examen micrographique de chacune des extrémités des tubes destinés aux essais industriels, en écartant systématiquement ceux qui s'éloignaient de la moyenne du lot tant au point de vue structure qu'au point de vue composition chimique.

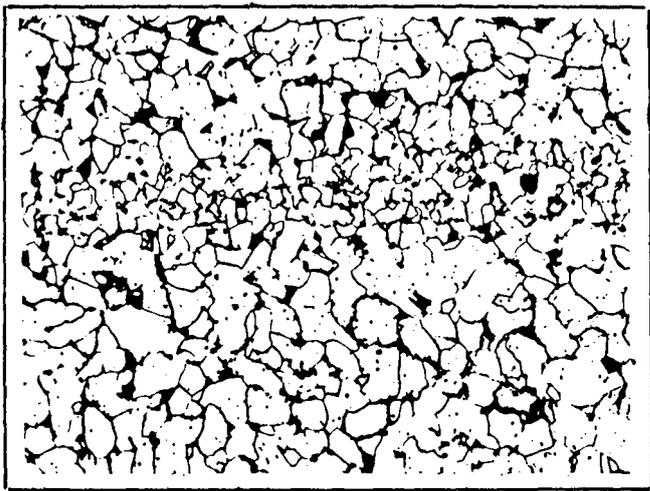
- Composition chimique : elle répond pour la grande majorité des tubes à l'analyse moyenne qui correspond à cette nuance :

C	Si	Mn	P	S
0,100	0,12	0,50	0,020	0,025

Nous avons éliminé quelques tubes qui présentaient une teneur en carbone inférieure à la normale comprise entre 0,04 et 0,05 %.

- Soudure : Bien que l'étude des cas de corrosion antérieurs ne laisse apparaître aucune liaison entre la localisation des attaques et le cordon de soudure, nous avons examiné cette zone pour chacun des tubes. Dans la majorité des cas le traitement thermique a été fait correctement et l'on observe aucune anomalie de structure dans la zone de soudure ; nous avons dû éliminer 5 % des tubes qui présentaient une zone de jonction apparente avec des grains plus fins, comme le montre la microphotographie ci-après.

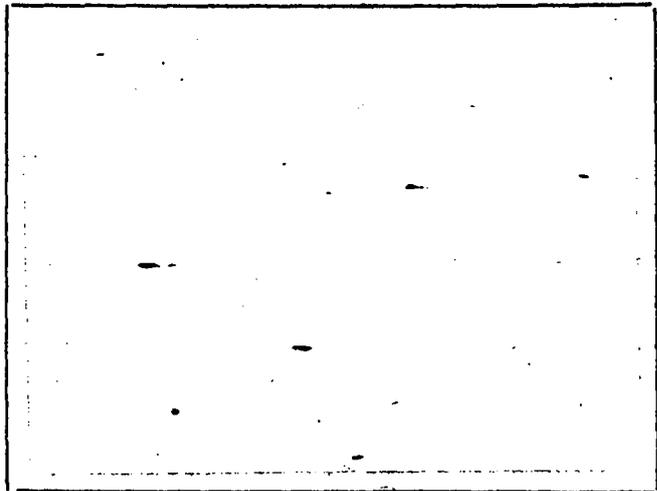
SOUDEURE A GRAINS FINS



x 200

- Inclusions : La répartition et la densité des inclusions est normale pour cette qualité de métal et ne peut à première vue être la cause majeure des corrosions brutales rencontrées couramment.

DENSITE MOYENNE DES INCLUSIONS

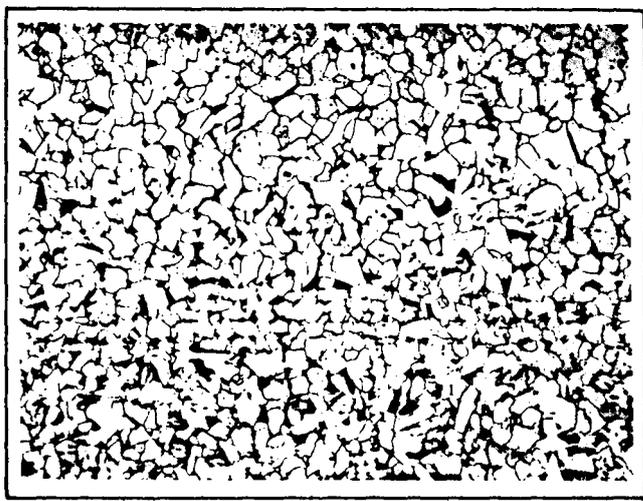


x 100

Structure : comme l'indiquent les photos ci-dessous nous nous trouvons en présence d'une structure ferrite perlite normale pour cette nuance d'acier avec un grain régulier dont la grosseur est constante pour tous les tubes examinés : 6 à 7.

A noter, toutefois, que l'on trouve à coeur de la majorité des tubes de nombreuses zones avec des bandes de ferrite.

STRUCTURE EN SURFACE



Attaque Nital

x 100

STRUCTURE A COEUR

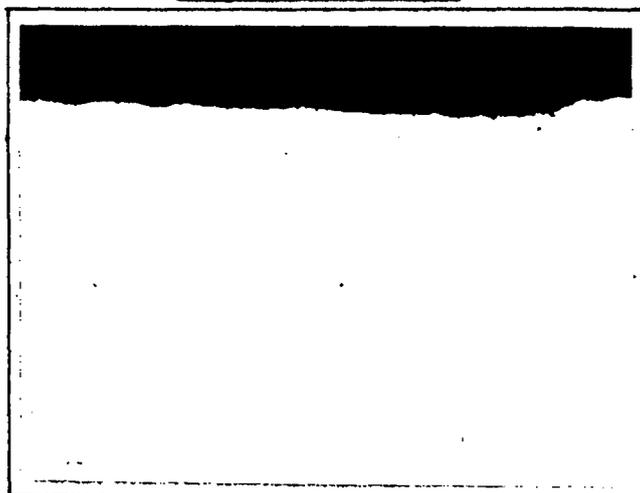


Attaque Nital

x 100

- Etat de surface : la surface interne des tubes présente presque toujours dans la zone étudiée une surface régulière comme l'indique la photo ci-dessous :

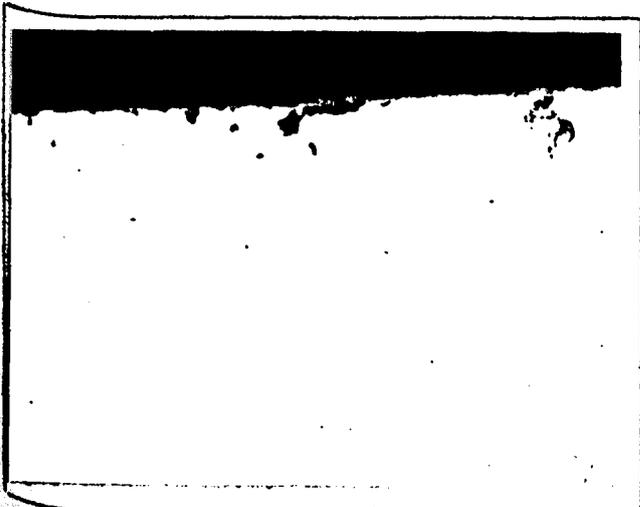
SURFACE REGULIERE



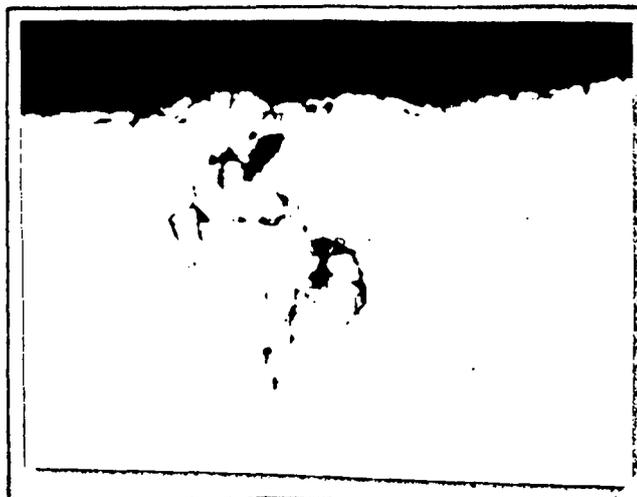
x 100

Notons toutefois que sur 2 % des échantillons examinés nous avons observé quelques défauts de surface qui se prolongent vers l'intérieur par des inclusions importantes. Ces défauts peuvent être à l'origine de certaines piqûres mais le fait qu'on ne les rencontre qu'exceptionnellement et de façon ponctuelle fait qu'ils ne doivent pas être à l'origine des profonds sillons qui font tout le tour des tubes.

DEFAUT DE SURFACE



x100



x 400

2-2-2 - Traitement de surface des tubes :

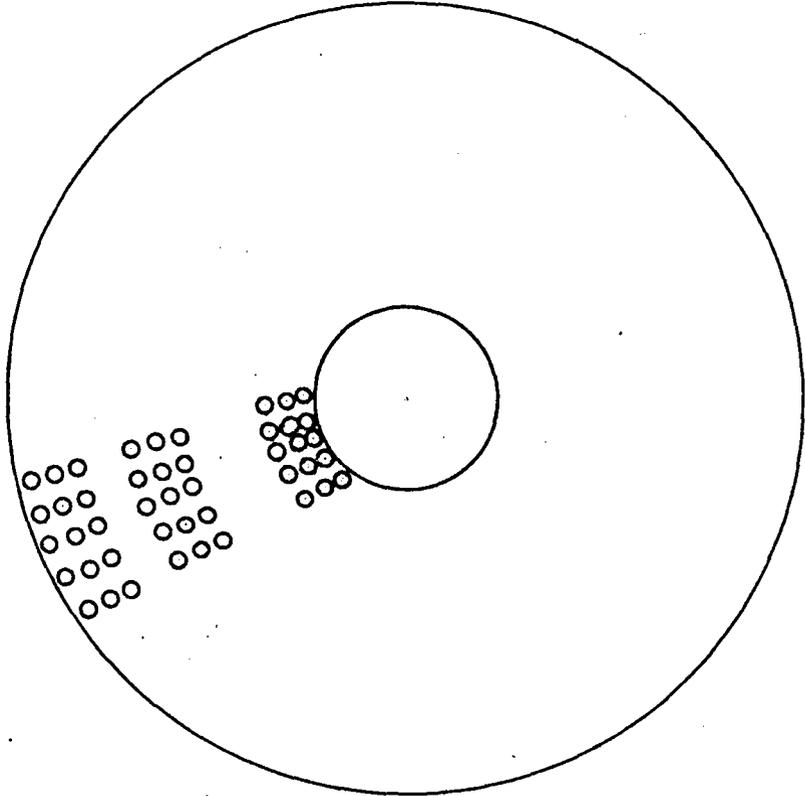
Les tubes destinés à être installés dans les évaporateurs de la sucrerie ont été traités comme suit :

- 15 tubes de référence sont restés à l'état brut de livraison ;
- 15 tubes ont été revêtus, après dégraissage, de 2 couches intérieures d'une peinture à base de graphite dont le domaine d'utilisation s'étend jusque 500°C. A noter toutefois que l'application de la peinture doit se faire avec le plus grand soin en raison du risque de corrosion des parties non recouvertes dû à la forte différence de potentiel de la pile graphite-fer.

Nous avons ensuite décapé dans un bain d'acide sulfurique inhibé les 45 tubes restant afin de leur faire subir les traitements suivants :

- 15 tubes ont été phosphatés intérieurement par circulation pendant 1 h. 30 d'une solution de phosphatation à 100°C ;
- 15 tubes ont été traités pendant 1 h. 30 par circulation d'une solution aqueuse à 100° contenant 5 % de soude et 2 % de nitrite de sodium ;
- 15 tubes ont été traités avec une solution à 5 % de silicone dans le benzène.

Afin de pouvoir déceler une différence de résistance à la corrosion de chaque série en fonction de la situation des tubes dans le faisceau, nous les avons installés en 3 groupes dans chacune des 2 caisses comme le montre la figure suivante :



REPARTITION DES TUBES D'ESSAIS

2-2-2 - Examen des tubes en fin de campagne :

En cas de corrosion, cet examen nous permettra d'étudier le comportement des différents états de surface par rapport aux tubes bruts de livraison. Si le métal de référence n'est pas attaqué, nous continuerons cet essai pendant les campagnes suivantes.

2-3 : Analyses en cours de fabrication :

Afin de pouvoir suivre l'évolution des solutions au cours des divers stades de l'évaporation et pendant la période de fabrication,

nous avons effectué toutes les quinzaines des prélèvements avant chaque caisse d'évaporation. Les mesures ont porté sur les déterminations suivantes :

le pH, la conductibilité et le brix (poids de matières sèches dans 100 parties de jus sucré) ;

les teneurs en  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $N_2$  total et ammoniacal,  $Cl$ ,  $Cu$  et  $Fe$ .

De plus pendant toute la durée de la fabrication le laboratoire de la sucrerie a fait des mesures régulières du pH.

## RESULTATS DES ESSAIS INDUSTRIELS

---

### 1 - Composition chimique :

L'examen des résultats d'analyse nous permet de dégager quelques faits importants :

1-1 : Pendant les 2 premiers mois de la fabrication le pH du jus a été stable durant toute la durée de l'évaporation et quelle que soit la situation du prélèvement ; on note une faible augmentation du début à la fin du traitement.

1-2 : Au cours de la dernière quinzaine de fabrication, l'utilisation de betteraves de mauvaise qualité a amené une baisse sensible du pH ce qui se traduit par une augmentation de la dissolution du fer par le jus. Pour une diminution de pH de 0,5 unité, la quantité de fer dissoute a plus que doublé et ceci au niveau de la 2ème caisse et bien que le pH soit resté relativement bas dans le reste de l'évaporateur, on ne note pas à cet endroit une aggravation de la corrosion.

1-3 : Concentration en cuivre : Si au cours des analyses effectuées pendant la campagne, nous avons pu mettre en évidence et doser le cuivre présent dans les jus sucrés, il nous est vite apparu que l'on ne pouvait attribuer sa présence à la dissolution par l'ammoniaque des alliages cuivreux toujours présents dans l'installation sous forme de vannes et de soupapes, d'une part parce que cette année on ne trouve pas d'ammoniaque en grande quantité dans le jus et d'autre part pour obtenir une concentration en cuivre égale à celle de nos analyses, il faudrait

que toutes les pièces en bronze de l'installation soient détruites en 1 année ce qui n'est pas le cas. Nous avons donc essayé de mettre en évidence la présence de cuivre dans les matières premières. Nous avons constaté que :

- l'eau utilisée qu'elle soit de forage ou de recyclage était exempte de cuivre ;
- les calcaires utilisés pour la purification des jus n'en contenaient pas non plus ;
- par contre il nous a été possible de mettre en évidence et de déterminer quantitativement le cuivre dans les betteraves. Nous donnons dans ce qui suit les valeurs moyennes obtenues pour toute la campagne en ce qui concerne les jus sucrés et pour 3 champs différents pour les betteraves. Les chiffres peuvent sembler bien faibles tant pour les betteraves que pour les solutions mais vue la capacité de traitement de 100 tonnes à l'heure de la sucrerie où nous avons pu faire les mesures, pour une période de plus de 3 mois, la quantité de cuivre qui rentre et qui se dépose dans le système n'est pas négligeable.

Quantité de cuivre dans les betteraves : 2,15 g à la tonne

Capacité 100 T/heure - En 24 heures : 5 kg de Cu

Quantité de cuivre éliminé par les écumes .....: 0,0214 g au kg.

On compte 42 kg d'écume à la tonne de betterave.

Quantité de cuivre éliminé dans les écumes en 24 heures .....: 2 kg

Quantité de cuivre entrant à l'évaporation en 24 heures .....: 2 kg

Quantité de cuivre sortant de l'évaporation en 24 heures .....: 0,5 kg

Quantité de cuivre restée dans les évaporateurs en 24 heures .....: 1,5 kg

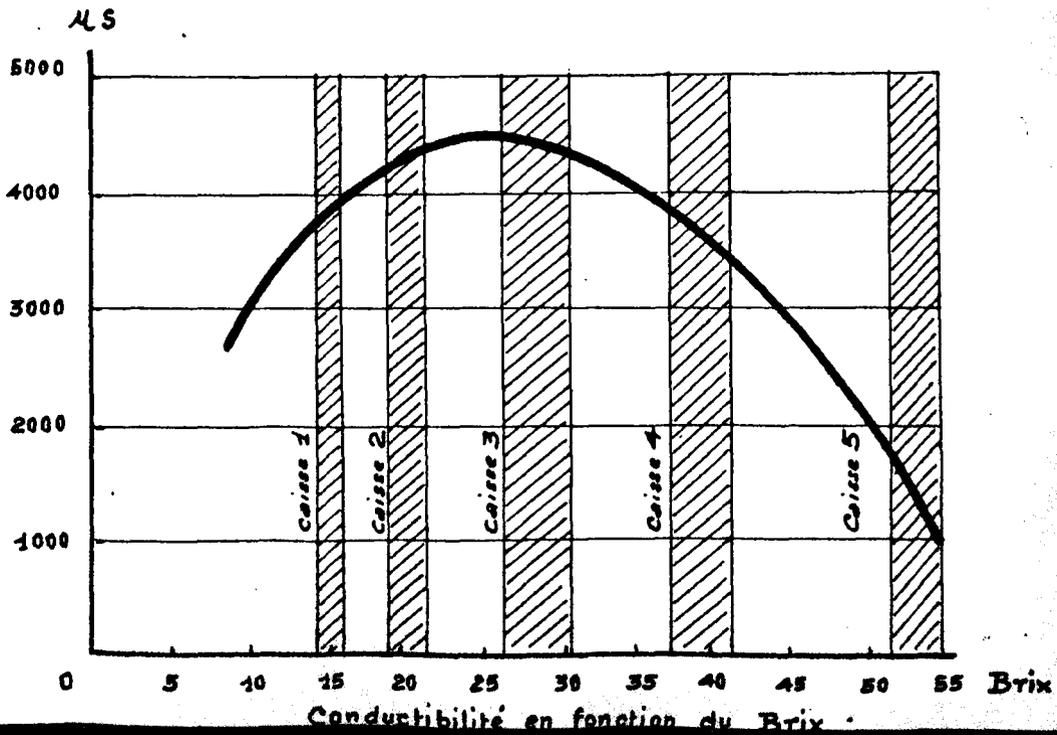
Au cours de la campagne, il se serait donc déposé 150 kg de cuivre sur les tubes et les plaques des caisses d'évaporation.

Il faut, toutefois, tenir compte du fait qu'en dépit du retubage à neuf de certains corps, les calandres et les plaques sont restées les mêmes et que le cuivre déposé au cours des années précédentes a pu être en certains points partiellement redissout.

2 - Conductibilité des solutions :

Sur chaque prélèvement nous avons effectué des mesures de conductibilité du jus. L'examen des résultats obtenus montre que la conductibilité varie en fonction de la quantité de matières sèches en solution, le maximum de conductibilité étant obtenu au niveau des 2ème et 3ème caisses, comme l'indique la courbe ci-dessous déterminée à une température de 15°C.

Une variation de température ne modifie pas substantiellement la forme de la courbe mais la déplace vers les valeurs supérieures de sorte que la différence de conductibilité sera encore plus grande au niveau des 2ème et 3ème caisses où la température du jus est la plus élevée.



### 3 - Examen des tubes de l'évaporateur pilote :

L'examen à l'endoscope de ces tubes ayant révélé une certaine régularité dans leur aspect intérieur, nous n'avons démonté et étudié que 4 tubes, les autres seront de nouveau installés au cours des prochaines campagnes. Les tubes démontés ont été sciés en long et nettoyés à l'eau chaude afin de les débarrasser du sucre résiduel puis décapés avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % à 70°. Au cours de ce traitement, l'intérieur des tubes nous est apparu recouvert d'une mince couche irrégulière de cuivre rouge entrecoupée de zones où l'acier est à nu, mais où cependant on ne constate pas de corrosion brutale.

Cet examen nous permet d'avancer quelques faits importants :

- le dépôt de cuivre n'a pas lieu uniquement pour certaines compositions des jus sucrés ;
- la corrosion n'est pas à relier simplement à la formation du dépôt de cuivre et au débit de la pile ainsi obtenue car s'il est vrai que l'on décèle toujours du cuivre près des zones corrodées, nous en trouvons également cette année où la corrosion a été très faible ; dans ce cas la pile fer-cuivre existe bien mais il y a cette année absence d'un facteur important pour l'évolution du processus de corrosion ;
- l'examen de la surface interne des tubes ne montre pas une variation de la quantité de cuivre déposée suivant la nuance des tubes précédents : la partie de l'évaporateur expérimental alimentée par le jus sucré venant de la caisse en laiton ne semble pas présenter plus de cuivre que la partie faisant suite à la caisse en acier doux ;
- on trouve à l'intérieur des tubes de petites plages où le cuivre ne s'est pas déposé. La forme de ces zones où l'acier est à nu ressemble dans de nombreux cas aux faciès de corrosion rencontrés lors de la campagne précédente notamment pour les sillons perpendiculaires ou inclinés à 45° par rapport à l'axe du tube.



#### 4 - Tubes installés en sucrerie :

Nous avons examiné en sucrerie l'intérieur des tubes ayant subi les divers traitements de surface et il ne nous est pas apparu de différences sensibles suivant leur situation dans la caisse d'évaporation. Nous avons donc démonté dans chacun des 2 effets 1 seul tube de chaque traitement ; les autres sont destinés à un essai de longévité. Les tubes enlevés ont été sciés sur toute la longueur afin d'effectuer un examen détaillé de la surface interne.

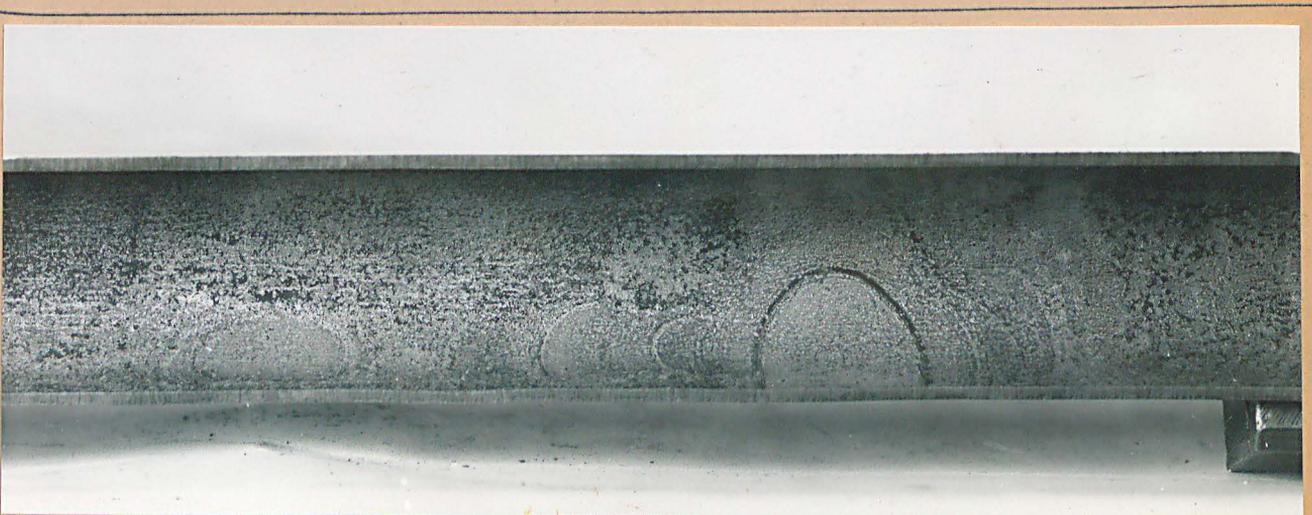
#### 4-1 : Préévaporateur :

##### 4-1-1 - Avant décapage :

La surface intérieure des tubes ne présente pas de corrosion brutale. Les tubes traités au silicone au nitrite de soude et ceux qui sont restés à l'état brut de livraison présentent sur leur moitié inférieure une couche uniforme d'oxyde de fer que l'on ne retrouve pas sur les tubes phosphatés et ceux protégés à la peinture.

##### 4-1-2 - Après décapage :

Nous avons constaté la présence des dépôts irréguliers de cuivre avec des zones minces où l'acier est à nu. La photo ci-après montre bien la similitude qui existe entre les zones non cuivrées et les faciès de corrosion :



Sur les tubes recouverts de peinture on constate l'absence totale de cuivre mais la présence de petites cloques avec pénétration de liquide.

#### 4-2 : Evaporateur n° 1 :

##### 4-2-1 - Avant décapage :

Les constatations faites sur les tubes du préévaporateur sont valables pour ceux qui viennent de cette caisse avec toutefois une tendance accrue au cloquage pour le revêtement de peinture au graphite.

##### 4-2-2 - Après décapage :

Les dépôts de cuivre sont moins importants que dans le préévaporateur mais à la partie inférieure des tubes ayant subi les traitements au silicone et au nitrite de soude on retrouve des zones non recouvertes ayant la forme d'anneaux perpendiculaires à l'axe du tube. On constate sous les cloques de peinture de très légères attaques qui n'ont pas progressé en profondeur.

#### 4-3 : Conclusions des essais :

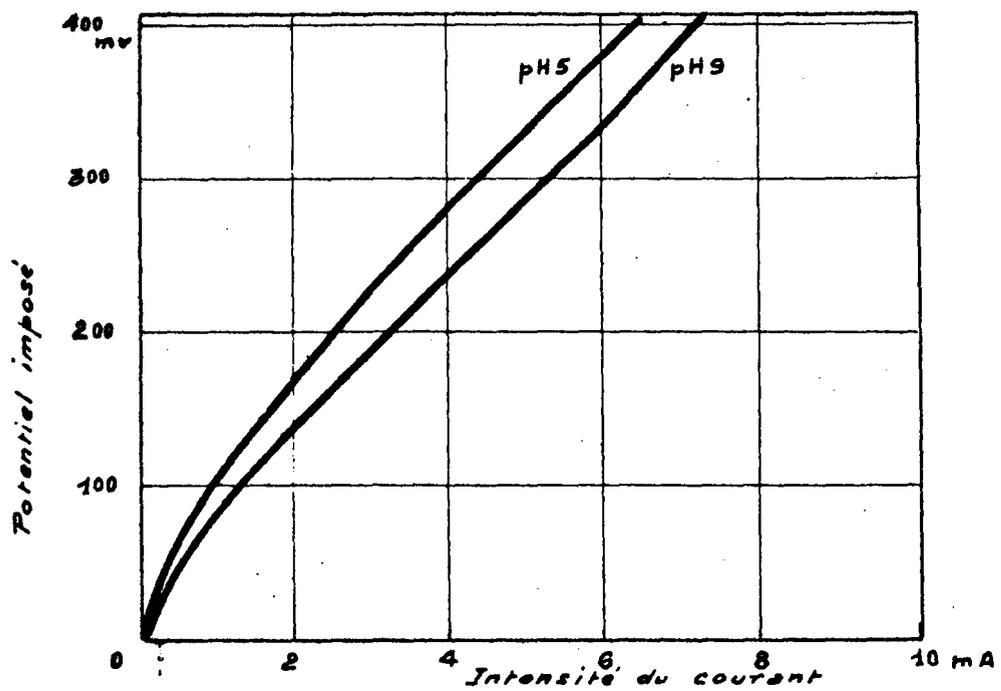
Après cette campagne de fabrication où les jus sucrés n'ont pas présenté de caractère agressif, on ne constate pas de différences importantes au point de vue résistance à la corrosion. Cet essai doit être poursuivi mais il est nécessaire d'appliquer une nouvelle couche de peinture sur les tubes destinés à l'étude de ce mode de protection.

## RESULTATS DES ESSAIS DE LABORATOIRE

### 1 - Etude du phénomène d'attaque :

#### 1-1 : Courbes de polarisation :

Nous avons tracé les courbes de polarisation pour des 4-  
chantillons d'acier doux dans un jus synthétique en faisant varier la tem-  
pérature et le pH.



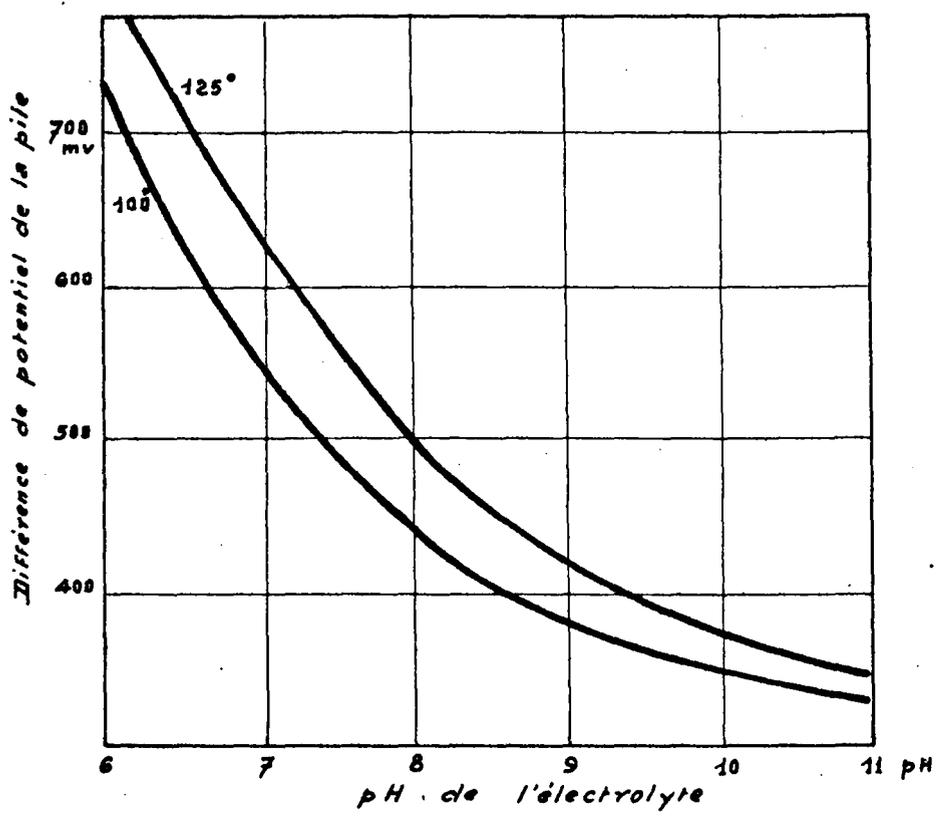
Bien que nous soyons en présence d'un système du type rapi-  
de, la détermination de l'intensité de corrosion uniforme par extrapola-  
tion de la droite de Tafel  $E = f(\log i)$  au niveau du potentiel de dissolu-  
tion ne nous donne qu'une intensité de corrosion de  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  qui ne peut en  
aucun cas être responsable du percement de 2 mm de métal en une campagne.

L'examen de l'ensemble des courbes obtenues par cette mé-  
thode nous montre que si l'on note une faible augmentation de la corrosion

avec la température on n'observe pas de grandes différences avec le pH tout au moins dans la gamme des pH couramment rencontrés en sucrerie.

1-2 : Variation de la différence de potentiel de la pile cuivre-acier doux :

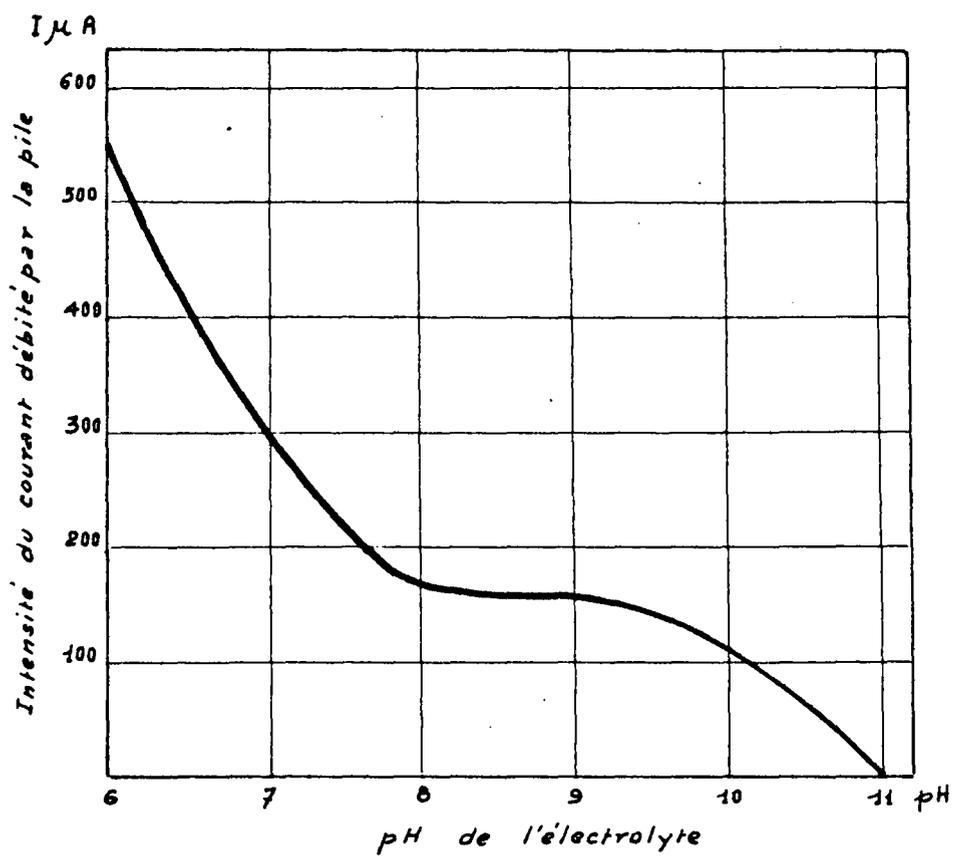
Le graphique ci-dessous reproduisant les variations de la différence de potentiel de la pile en fonction du pH pour les températures de 100 et 125° nous montre la grande importance du pH sur la différence de potentiel principalement pour les valeurs inférieures à 8,5 :



La variation de la force électromotrice de cette pile avec la température est très faible pour des pH élevés mais il n'en est plus de même pour des valeurs du pH inférieures à 8.

1-3 : Variation du courant de corrosion débité par la pile :

A l'aide de la méthode du couplage des courbes de polarisation, nous avons calculé l'intensité du courant débité par la pile cuivre-acier doux à 100° en fonction du pH :



La courbe ainsi obtenue a une forme asymptotique jusqu'à pH 8 puis accuse une brusque variation vers les valeurs supérieures. Une variation de pH de 1 unité double l'intensité du courant débité par la pile.

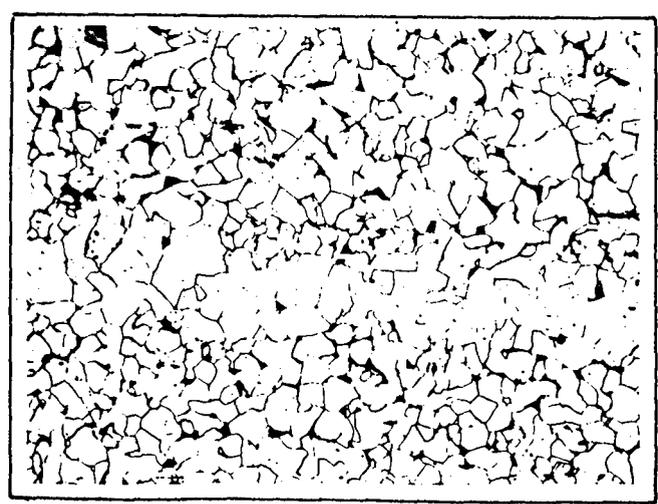
1-4 : Mode d'attaque :

Nous avons vu sur la photo des tubes de l'évaporateur pilote que les dépôts de cuivre étaient entrecoupés de zones où l'acier est à nu ; la corrosion se produit à la jonction des plages cuivrées ou non.

Nous avons voulu vérifier une théorie (15) selon laquelle le faciès de corrosion généralement rencontré serait dû à la présence dans le métal de zones à carbures en sphéroïde qui seraient plus sensibles à la corrosion que les zones perlitiques adjacentes.

Au cours de l'examen micrographique des tubes devant être installés en sucrerie après traitement de surface, nous n'avons pu déceler une telle structure sur les 100 tubes examinés mais par contre nous avons fréquemment observé des bandes de ferrite. Nous avons rencontré cette caractéristique sur certains échantillons qui devaient servir pour les essais électrochimiques.

La photo ci-dessous montre au grossissement 400 un détail de cette structure :

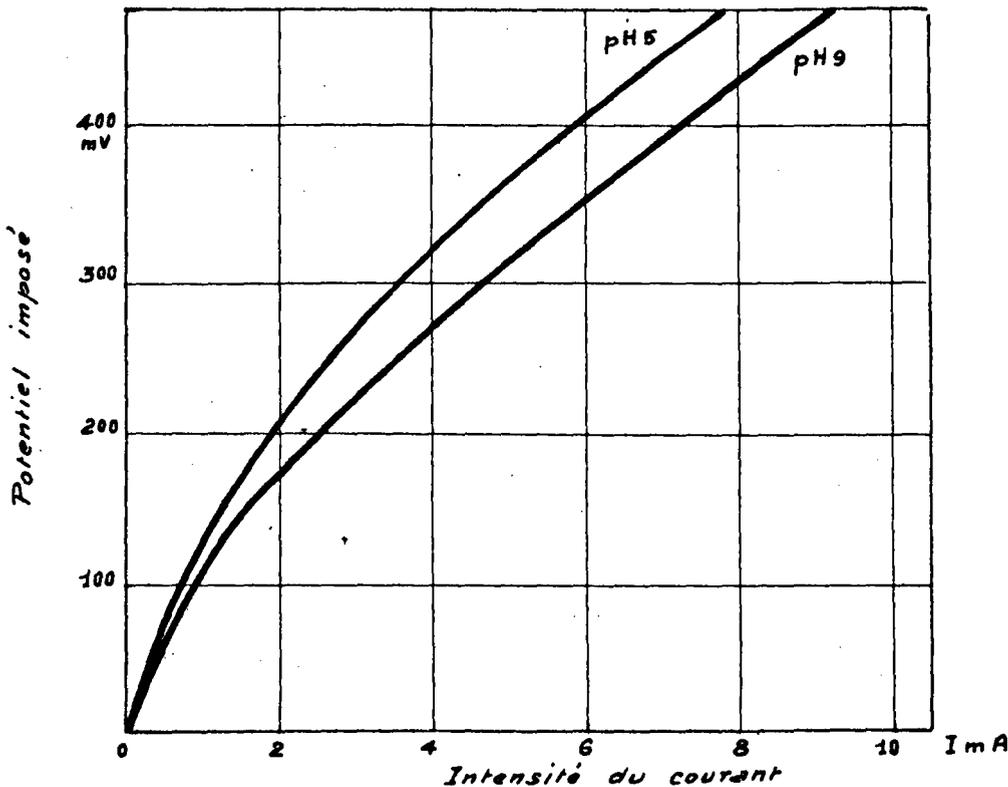


Au cours de nos essais potentiocinétiques, nous avons constaté une attaque préférentielle le long des bandes de ferrite. Il semblerait donc qu'après une corrosion généralisée de la surface du tube dont la structure est régulière, l'attaque se poursuit rapidement lorsque la solution sucrée vient au contact des bandes de ferrite.

2 - Protection par traitement de surface :

2-1 : Traitement à la soude et au nitrite de soude :

2-1-1 - Courbes de polarisation :

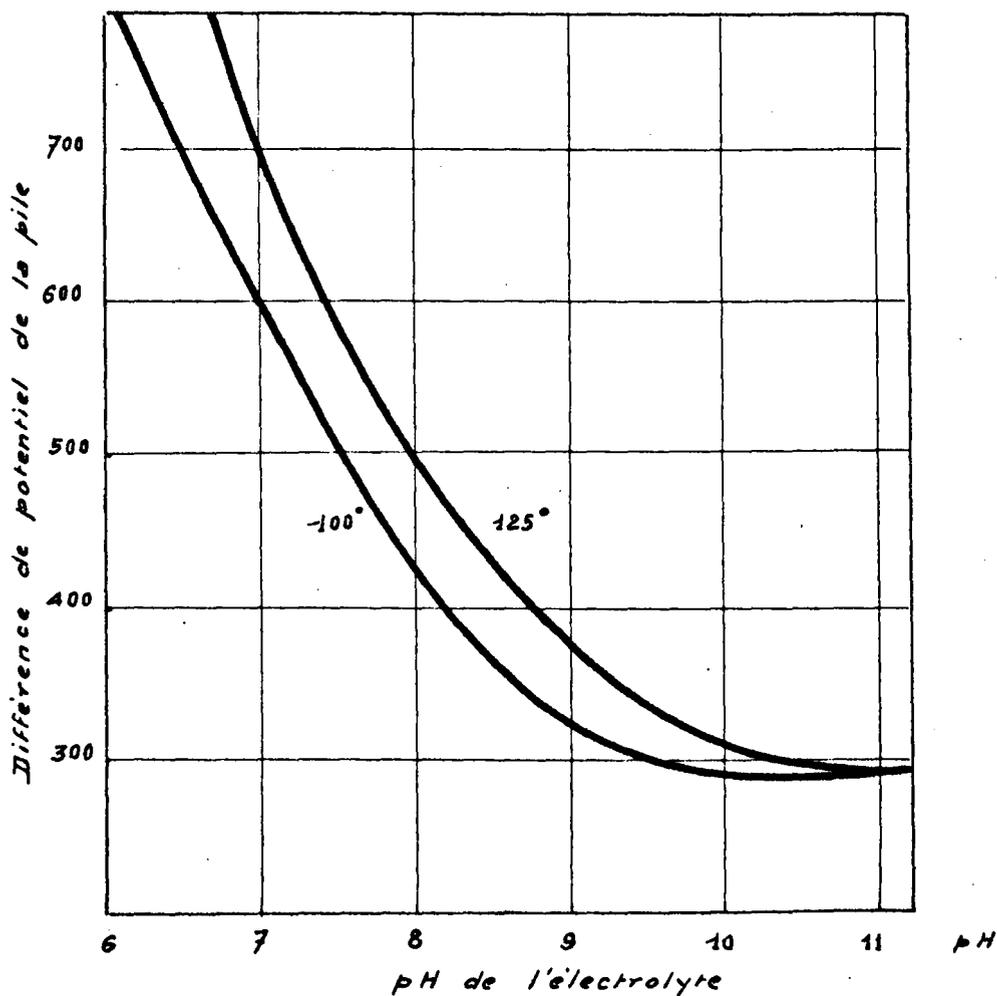


Dans ce cas également l'examen des différentes courbes de polarisation montre que nous sommes en présence d'un système rapide, l'influence de la température est faible, celle du pH pratiquement nulle.

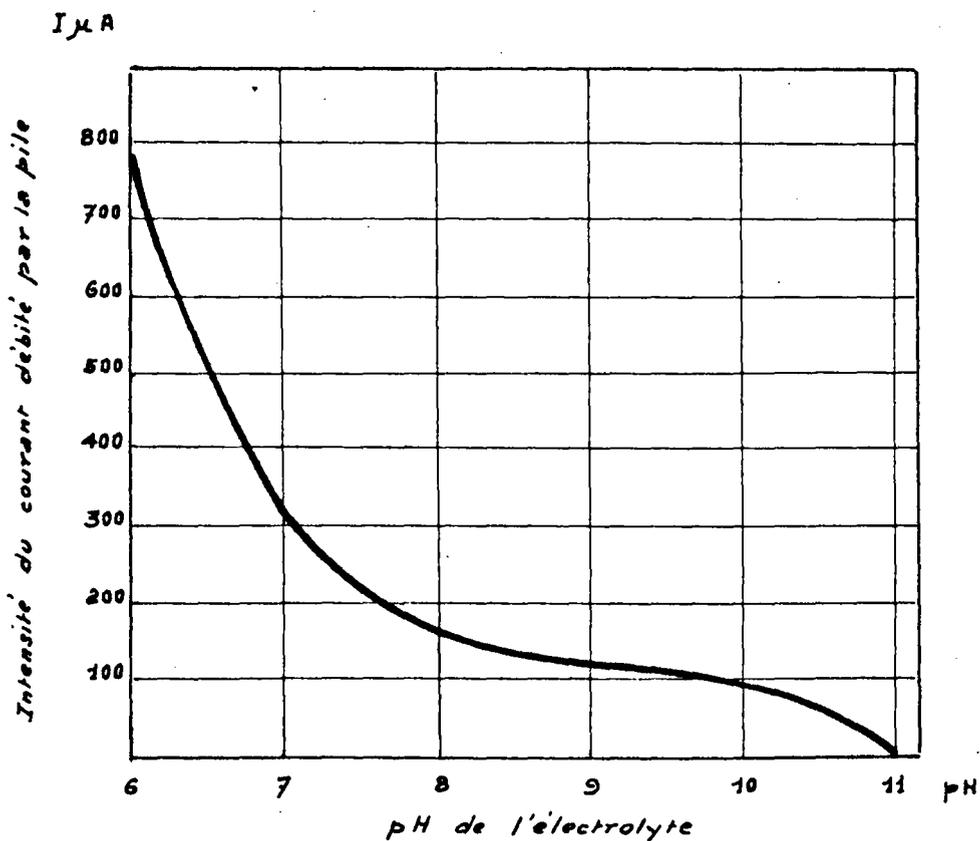
L'intensité de corrosion déterminée par le tracé des courbes  $E = f(\log i)$  et leur extrapolation au potentiel de dissolution n'est que la moitié de celle obtenue pour l'acier doux :  $1 \text{ mA/cm}^2$

2-1-2 - Variation de la différence de potentiel de la pile formée avec le cuivre :

L'examen de la courbe ainsi obtenue montre l'augmentation considérable de la différence de potentiel avec la diminution du pH. L'importance de l'augmentation de température est encore plus marquée que pour l'acier doux :



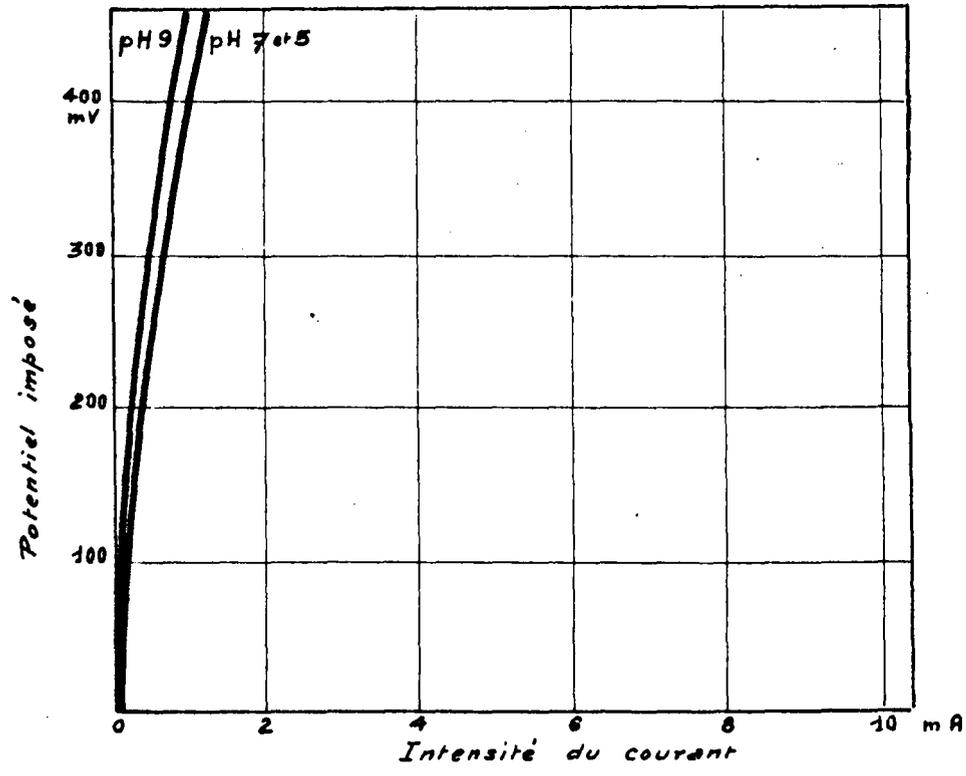
2-1-3 - Variation de l'intensité de la pile :



Sensiblement constante pour des pH compris entre 10 et 8, l'intensité débitée par la pile s'accroît brutalement à partir de cette dernière valeur. On ne peut s'attendre à aucune amélioration en employant ce traitement.

2-2 : Acier doux phosphaté :

2-2-1 - Courbes de polarisation :

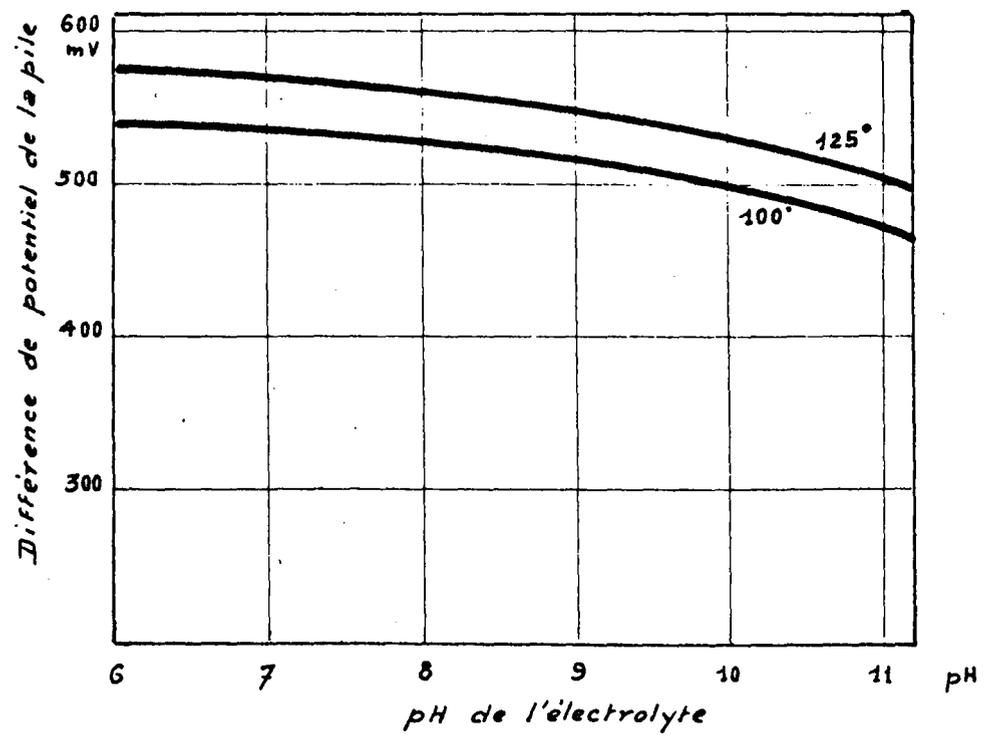


Nous nous trouvons cette fois en présence d'un système lent, on note une faible variation de l'intensité pour une forte variation du potentiel imposé.

L'ensemble des courbes obtenues montre une faible influence de la température et du pH.

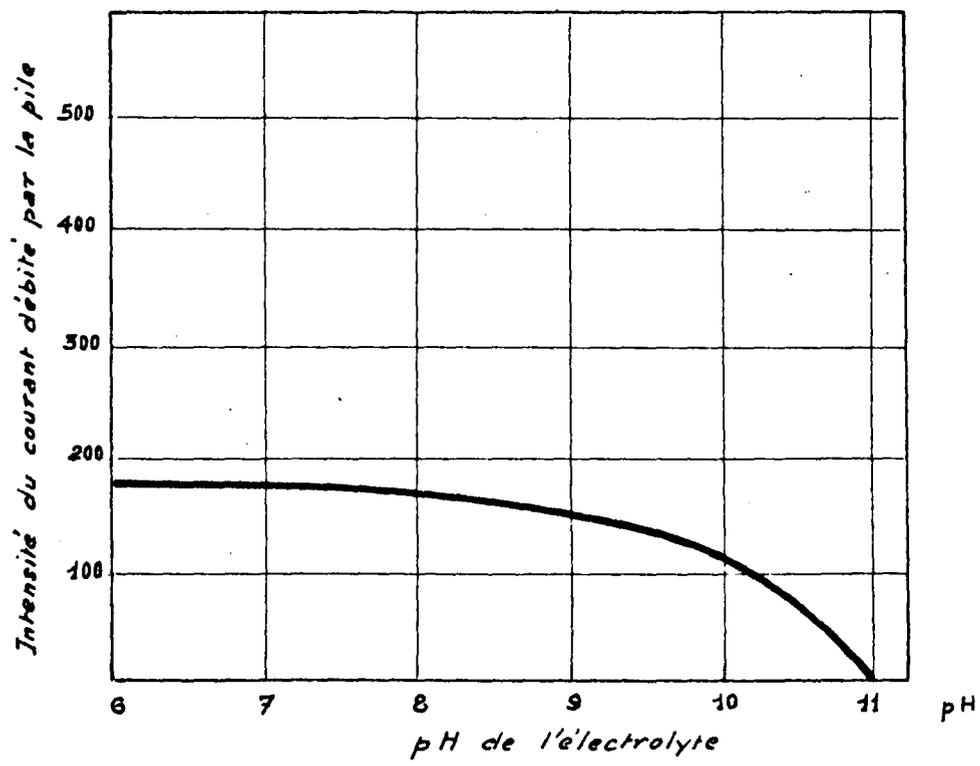
Au point de vue corrosion uniforme ce traitement est une nette amélioration par rapport au précédent puisque l'intensité de corrosion n'est dans ce cas que de 0,100mA soit une dissolution 10 fois moindre que précédemment.

2.2.2 - Variation de la différence de potentiel de la pile :



Nous notons dans ce cas une faible importance de la température et une légère augmentation de la différence de potentiel de pH 11 à 9 ; pour les valeurs inférieures à 9, la différence de potentiel est stable.

2-2-3 - Variation de l'intensité de la pile :



L'intensité du courant débité par la pile est stable dans la gamme de pH couramment rencontrée en sucrerie.

Après les essais de laboratoire, ce traitement peut être considéré comme susceptible d'apporter un remède au problème de corrosion brutale. Si ces résultats sont confirmés par les essais de longévité, la facilité de mise en oeuvre de la phosphatation dans les évaporateurs pendant la mise sous pression qui précède la période de fabrication permettrait de développer ce mode de protection.

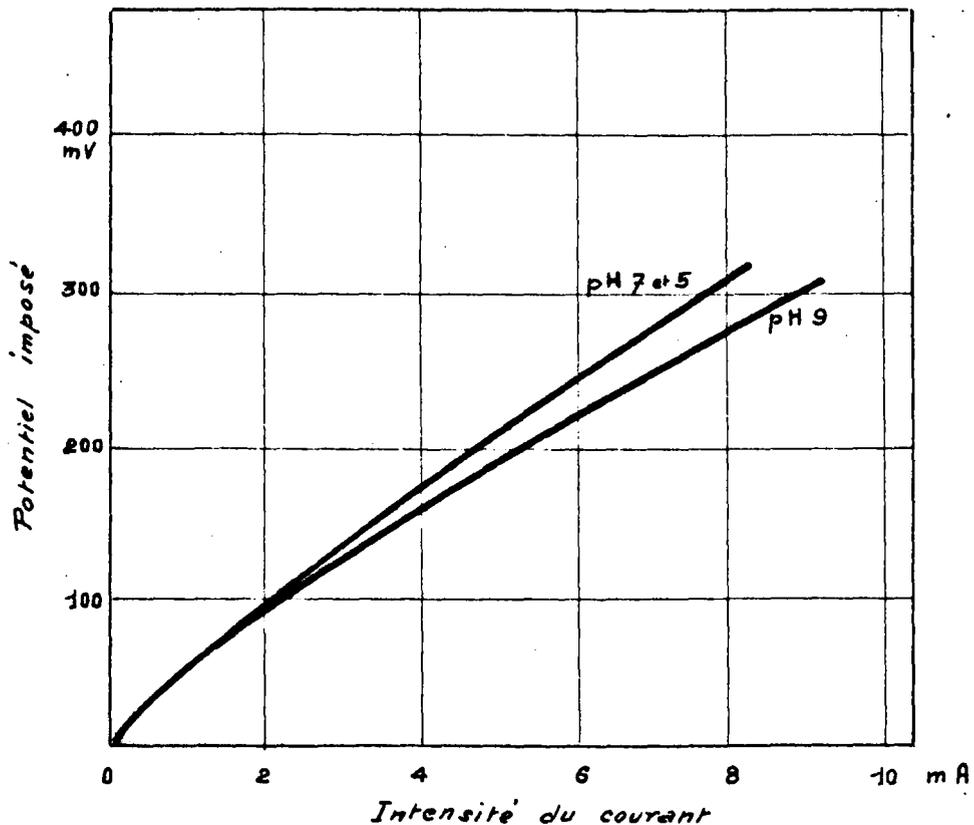
3 - Protection par des aciers autres que l'acier doux :

3-1 : Acier à 0,5 % de cuivre :

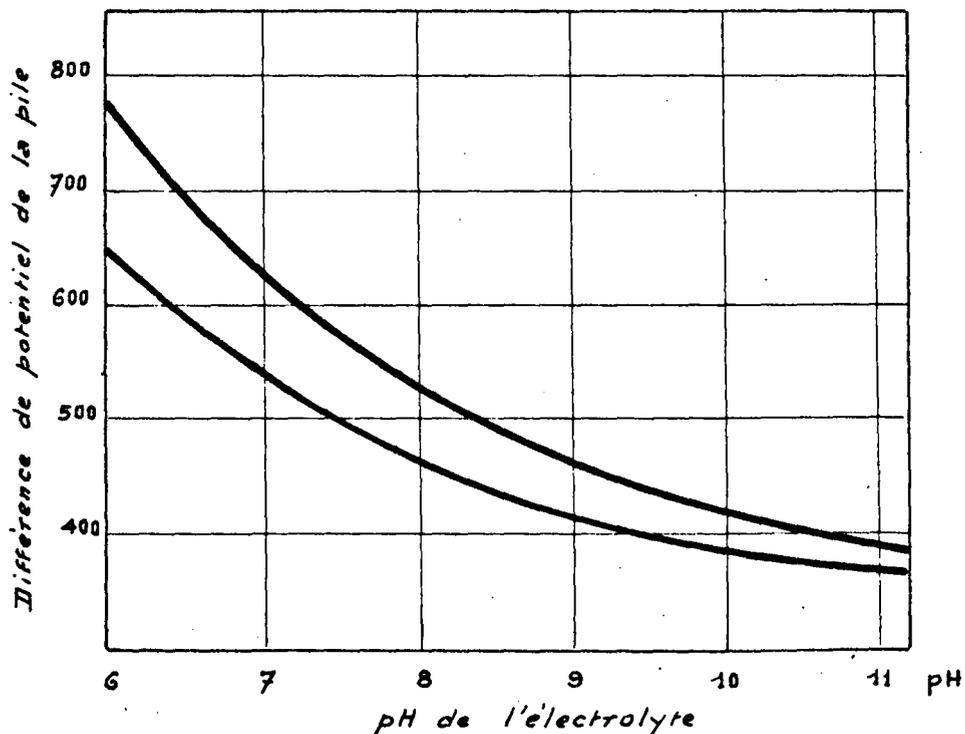
3-1-1 - Courbes de polarisation :

Comme le montre la figure ci-dessous, elles sont sensiblement identiques à l'acier doux avec une intensité de corrosion uniforme identique à celle obtenue avec cet acier :  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ .

L'acier à 0,5 % de cuivre ne semble donc pas apporter d'amélioration par rapport à l'acier couramment utilisé tout au moins en ce qui concerne ce phénomène de corrosion.

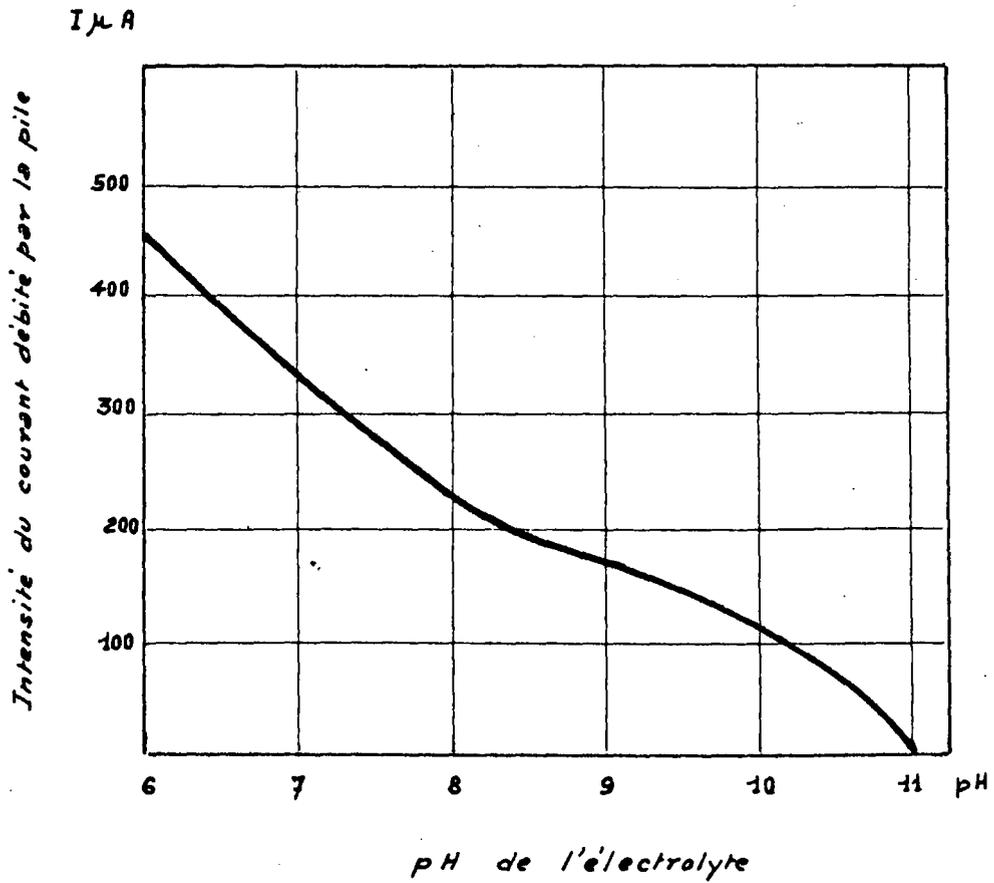


3-1-2 : Variation de la différence de potentiel de la pile :



L'augmentation de la force électromotrice de la pile ainsi formée est encore importante avec la diminution du pH.

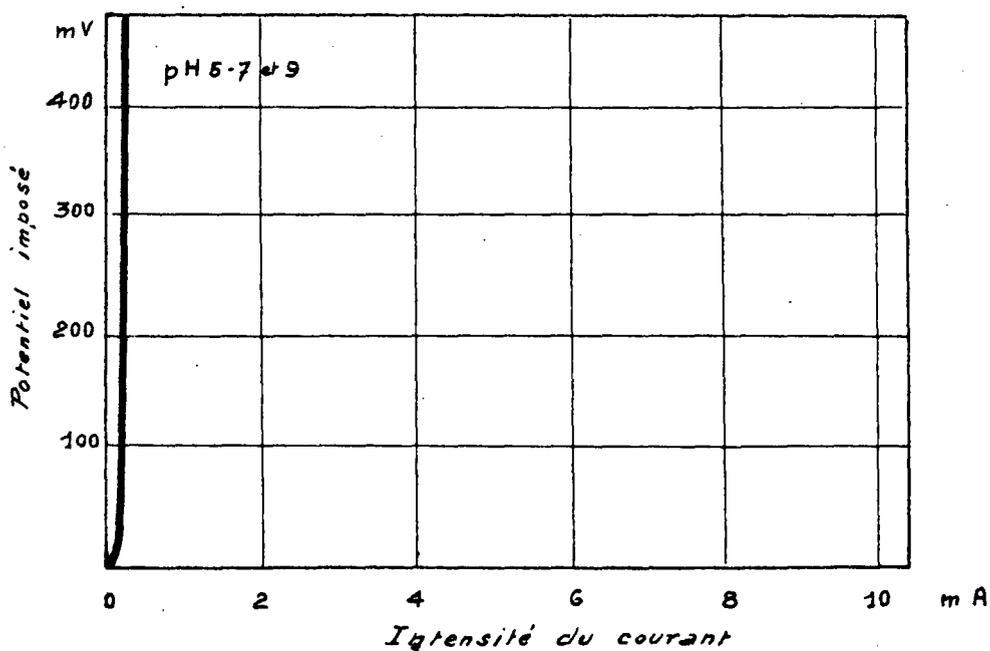
### 3-1-3 - Variation de l'intensité du courant débité par la pile :



La variation de l'intensité avec le pH est moins importante que pour l'acier doux mais cette solution ne doit pas permettre de résoudre le problème.

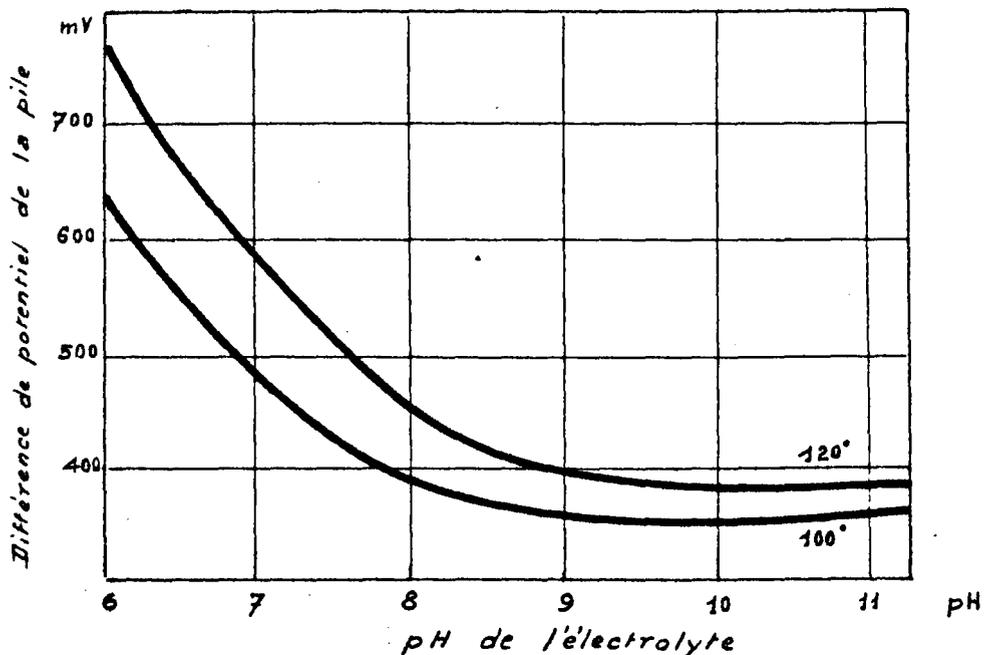
3-2 : Acier à 9 % de chrome :

3-2-1 - Courbes de polarisation :



Les courbes obtenues sont celles d'un système lent, L'intensité de corrosion uniforme est égale à  $40 \mu A$ .

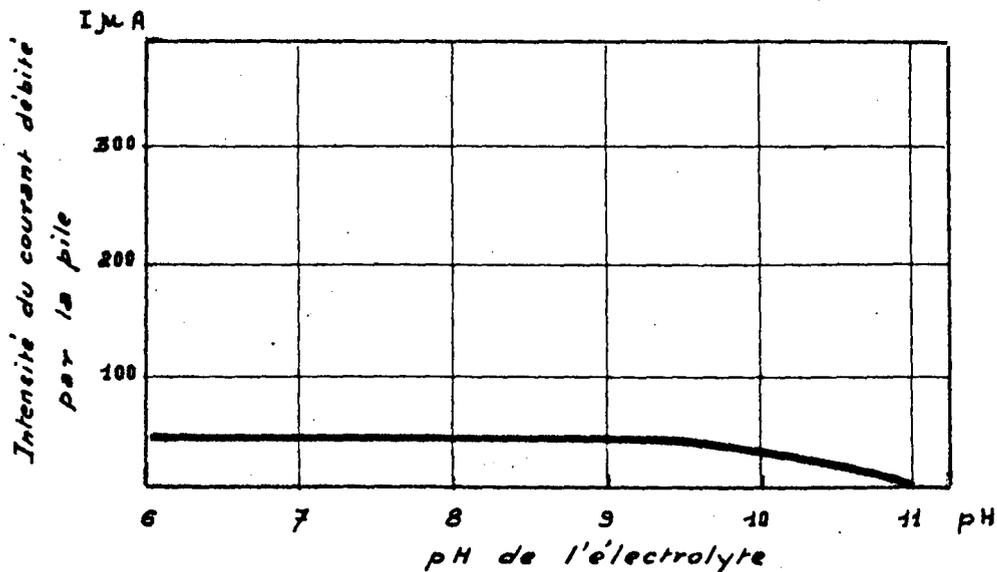
3-2-2 - Variation de la différence de potentiel :



L'examen des courbes obtenues nous montre la faible influence du pH et de la température jusque pH 8,5. En dessous de cette valeur la variation est importante en fonction de ces deux variables.

3-2-3 - Variation de l'intensité du courant débité par la pile :

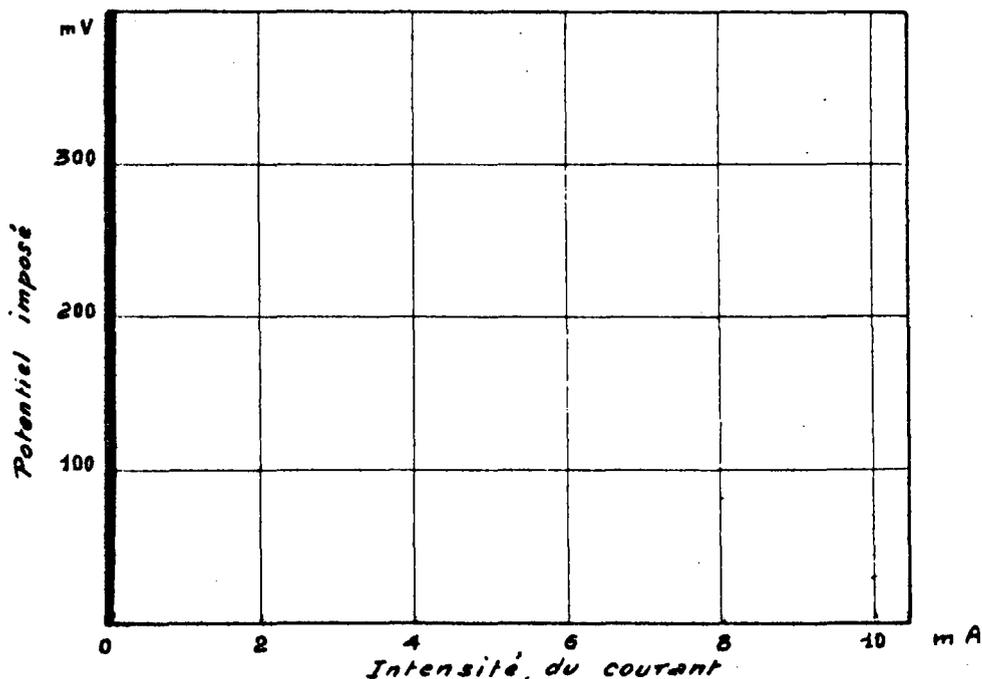
L'intensité qui résulte de la pile ainsi formée est stable quel que soit le pH et la valeur de 0,04 mA obtenue montre que cet acier serait susceptible d'être avantageusement utilisé pour la construction des évaporateurs :



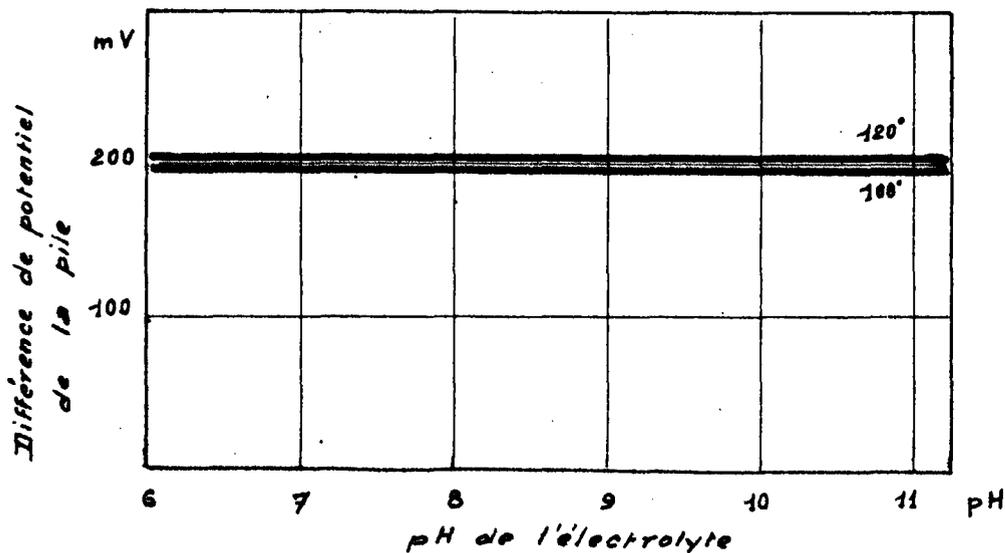
### 3-3 : Acier à 17 % de chrome :

#### 3-3-1 : Courbes de polarisation :

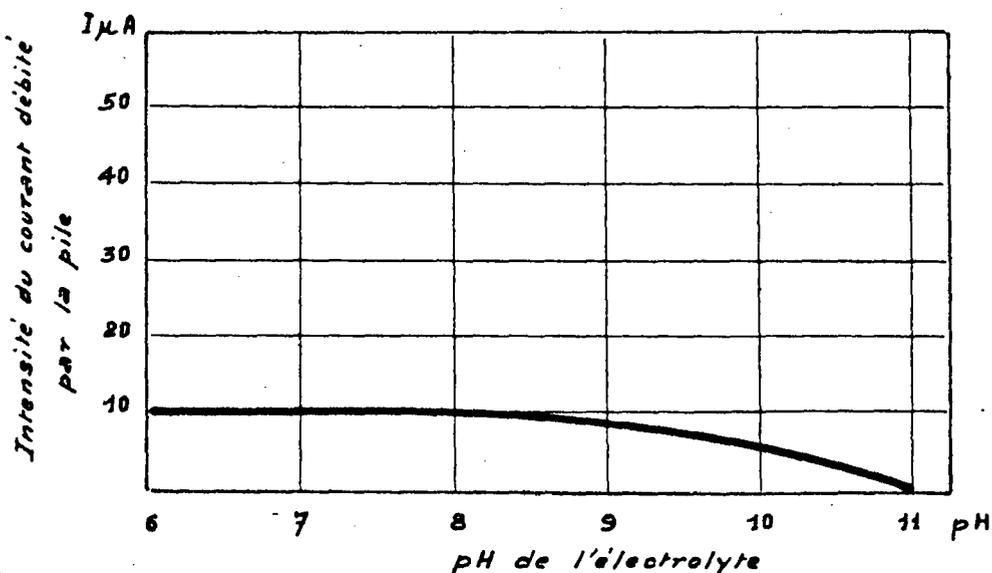
Nous obtenons la courbe type d'un système lent avec une intensité de corrosion uniforme de  $0,01 \text{ mA/cm}^2$ .



3-3-2 - Variation de la différence de potentiel de la pile : quels que soient la température et le pH, la différence de potentiel est stable :



### 3-3-3 - Variation de l'intensité du courant débité par la pile :



L'intensité du courant de corrosion provoqué par la pile est stable et faible :  $0,01 \text{ mA/cm}^2$ . L'utilisation de cet acier devrait résoudre les problèmes de corrosion brutale dans les évaporateurs de sucrerie.

Le coefficient d'échange de chaleur de cet acier étant nettement supérieur à celui de l'acier doux, il serait possible dans les installations neuves de construire des évaporateurs de plus faibles dimensions ce qui viendrait compenser le coût élevé de cet acier.

#### 4 - Mode de formation des dépôts de cuivre :

Afin d'essayer de déterminer le processus de formation des dépôts de cuivre sur la surface interne des tubes nous avons effectué quelques essais avec une solution synthétique de sucre contenant du cuivre en solution et nous avons tenté d'expliquer la formation du dépôt avec la variation de composition du jus sucré. De ces essais nous pouvons déduire que :

- 4-1 : La présence dans la solution de sucres réducteurs qui se forment principalement en milieu acide ne favorise pas la formation du dépôt quel que soit le pH et la température.
- 4-2 : La sulfitation de la solution provoque rapidement à chaud la précipitation de sulfure de cuivre en milieu faiblement acide alors que ce phénomène n'est pas observé pour des pH de 8 à 10.
- 4-3 : L'addition d'acide oxalique à la solution provoque rapidement le dépôt de cuivre métallique sur les échantillons d'acier doux. Si l'on remplace l'acide oxalique par de l'oxalate d'ammonium, on note, après ébullition, la formation du dépôt de cuivre et une forte baisse de pH qui résulte probablement du fait que l'oxalate d'ammonium est détruit avec libération d'ammoniac et formation d'acide oxalique.

Ces quelques constatations pourraient expliquer en partie l'aggravation de la corrosion depuis quelques années.

Après l'installation des systèmes de décalcification des jus sucrés, les sucreries ont bien souvent abandonné la sulfitation avant évaporation, la précipitation du sulfure de cuivre n'est donc plus possible à ce stade de la fabrication.

Avant l'installation de la décalcification, l'acide oxalique se trouvait combiné dans le jus avec le calcium sous forme d'oxalate de calcium insoluble et stable. Avec la disparition du calcium sur les résines échangeuses d'ions, les jus sucrés contiennent des oxalates de sodium et d'ammonium beaucoup moins stables dont la décomposition favorise le dépôt de cuivre sur les tubes.

## CONCLUSIONS

---

L'examen des résultats obtenus en sucrerie et au cours des essais de laboratoire permet de dégager les conclusions suivantes :

- 1) La localisation de la corrosion au début de la station d'évaporation peut s'expliquer par les constatations suivantes :
  - épaisseur minimale des dépôts de sels de calcium ;
  - température la plus élevée ;
  - conductibilité maximale des jus sucrés pour la concentration correspondant à ces zones.
  
- 2) Cause de la corrosion : sans éliminer certaines causes telles que aération différentielle et cavitation qui ne font qu'aggraver le processus, nous pensons principalement à l'activité de la pile fer-cuivre qui ne se manifeste brutalement que pour certaines variables de fabrication notamment les baisses de pH provoquées par les conditions de végétation de la betterave.
  
- 3) Remèdes possibles : au point de vue traitement de surface, seule la phosphatation semble donner des résultats acceptables au cours des essais de laboratoire. Les essais de longévité entrepris à partir de la dernière campagne pourront nous faire savoir si l'utilisation d'aciers doux phosphatés est susceptible de résoudre le problème.

Les aciers faiblement alliés, notamment l'acier à 0,5 % de cuivre, n'apportent pas d'amélioration sensible.

L'utilisation d'aciers à 17 % de chrome semble très bien convenir ainsi que l'acier à 9 % de chrome dont l'étude devra être entreprise dans un évaporateur industriel.

#### 4 - Développements ultérieurs :

Nous pensons au cours de la prochaine campagne apporter les modifications suivantes pour nos essais industriels.

- 4-1 : Installation d'un décuivreur constitué par un bac rempli de laine de fer dans lequel ne ferons passer le jus sucré. Nous contrôlerons régulièrement la teneur en cuivre avant et après le passage de la solution sucrée dans ce bac.
- 4-2 : Vérification après la campagne des tubes destinés aux essais de longévité.
- 4-3 : Nouvelle mise en circuit de l'évaporateur expérimental qui cette fois sera alimenté par le jus venant d'une seule caisse d'évaporation afin de pouvoir disposer cette fois d'un compartiment dans lequel nous pourrions faire varier certains paramètres et d'un compartiment qui nous servira de référence. Nous pensons pouvoir l'installer au niveau du 2ème effet, zone où la corrosion est la plus brutale.
- 4-4 : Essais en sucrerie de tubes en acier au chrome : aucune sucrerie ne nous ayant signalé de corrosions graves nécessitant le retubage complet d'une caisse d'évaporation nous ne pourrions pas cette année faire les essais industriels avec des tubes en acier au chrome en effet, la corrosion se répartissant au hasard, nous ne pouvons pas obtenir de renseignements avec un essai portant sur quelques tubes.
- 4-5 : Traitement de surface : il nous sera certainement possible de faire un essai de phosphatation sur un faisceau complet.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 1 - F. TODT                      Zuckerind - (1951) - p. 7-8
- 2 - F. TODT                      Zucker     - (1954) - p. 7
- 3 - M.v LILLIENKIOLD        Zucker     - (1955) - p. 8
- 4 - WOLF                         Zuckerind - (1956) - p. 6
- 5 - KATZ                         Zuckerind - (1955) - p. 8
- 6 - STARK                        Werstoffe u Korrosion - (1952) - p. 441
- 7 - DUBOURG                    Communication particulière
- 8 - J. DEDEK et DOLACK      Zuckerind - (1957) - p. 265
- 9 - BOCIOGA et TATIANA      Institutul Alimentare - TI - p. 57
- 10 - GARINO                     Industrie Saccarifera Italiana - (1935) - 3
- 11 - J. HADDOCK                Anal. Plantes and Probl. Engr. Miner.- (1954) -  
p. 121-135
- 12 - J. HADDOCK                J. Amer. Soc. Sugar Beet Techn. - t. 9, 2, (1956)  
p. 110-117
- 13 - DUBOURG                    Ind. Aliment. et Agricoles - (1957) - p. 883-888
- 14 - GOODMAN                  J. Sci. Food Agric. - (1963) - p. 196-203
- 15 - Auteur inconnu            Materials protection - (Déc. 1965) - p. 50

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p. 1
CORROSION DE L'ACIER PAR VOIE HUMIDE	p. 2
CORROSION DES EVAPORATEURS DE SUCRERIE	p. 6
RENSEIGNEMENTS PRELIMINAIRES	p. 12
METHODES D'ESSAI	p. 18
PROGRAMME D'ESSAIS	p. 23
RESULTATS DES ESSAIS INDUSTRIELS	p. 36
RESULTATS DES ESSAIS DE LABORATOIRE	p. 43
CONCLUSION	p. 61
BIBLIOGRAPHIE	p. 63

