

*/SUR LA CORROSION DES FERS-BLANCS
UTILISÉS DANS LA FABRICATION DES BOÎTES DE CONSERVES/*

par G. GIRE,

Docteur ès-sciences, chargé de mission par l'Office des Pêches maritimes

*/*La variété des produits conservés, la complexité de leur nature du point de vue chimique, l'action propre des ingrédients qui les accompagnent, rendent la question de la corrosion des boîtes de conserves extrêmement difficile.

De nombreux spécialistes, particulièrement en Amérique, ont examiné de très près les différentes sortes de corrosion que présentent les boîtes de conserves et se sont surtout attachés à celles qui provoquent, à bref délai, la perforation des boîtes. Leur but était de pouvoir établir des spécifications quant aux fers-blancs utilisés à la fabrication des boîtes de conserves. Cet objectif particulier semble avoir par trop limité leurs observations au seul aspect du fer-blanc et, si les corrosions observées ont été méticuleusement classées et interprétées, les conclusions qu'on en put dégager paraissent bien générales pour un problème aussi complexe : pour retarder la perforation des boîtes, il faut augmenter l'épaisseur de la couche d'étain, le marché restreint de l'étain et son prix rendant cette solution difficile, il faut améliorer la technique de l'étamage de façon à éviter toutes les imperfections de la couche d'étain risquant de laisser l'acier à nu. /

L'Office des Pêches Maritimes ne pouvait rester étranger à une question qui intéresse, non seulement les fabricants de boîtes de conserves et les conserveurs, mais encore les armateurs, du moins ceux d'entre eux qui mettent en conserve une partie du produit de leur pêche.

Il nous a semblé nécessaire de reprendre le problème d'une façon méthodique, en le ramenant, au début, aux cas les plus simples et en envisageant la corrosion de ces deux points de vue : attaque du fer-blanc et passage de l'étain en solution.

C'est ainsi que nous avons tout d'abord étudié, dans les conditions que nous allons exposer, l'attaque des fers-blancs par des solutions aqueuses des acides organiques que l'on rencontre le plus fréquemment dans les conserves ou dans les ingrédients qui y sont ajoutés : acides acétique, oxalique, tartrique, citrique, malique et lactique. Nous avons fait varier la concentration de ces acides et le temps d'attaque (1).

MODE OPÉRATOIRE

Nous nous sommes rapproché des conditions où se trouve le plus généralement le fer-blanc des boîtes de conserves : action restreinte de l'air et température ordinaire après un passage à l'autoclave à 110° pendant une heure environ.

(1) Plusieurs de ces acides ne se rencontrent pas communément dans les conserves de poisson ou même ne s'y rencontrent jamais. Si nous les avons mis en œuvre, c'est qu'il nous fut demandé de donner à l'étude dont nous étions chargé un caractère aussi général que possible.

Les échantillons de fers-blancs nous ont été aimablement fournis par les Etablissements Carnaud et Forges de Basse-Indre. Ils avaient été découpés dans des feuilles de fer-blanc destinées à la fabrication des boîtes de conserves. Ces échantillons furent soigneusement dégraissés à la benzine avant d'être plongés dans les solutions acides. Pour éviter que l'acier nu des tranches fût au contact de ces solutions, nous les avons bordées d'une couche d'un vernis à la bakélite cuit à l'étuve à 120°. Cette précaution s'est avérée suffisante.

Chaque échantillon, de 5 cms × 3 cms, était immergé dans 250 cm³ de liqueur acide remplissant presque entièrement un ballon à large col bouché au liège aussitôt le passage à l'autoclave. Les flacons n'étaient débouchés que le temps des prises d'essai, moins d'une minute tous les dix jours. Les prises d'essai (25 cm³) étaient assez faibles par rapport au volume total pour que l'échantillon restât immergé sous une couche importante de liquide.

Dans le ballon, l'échantillon se trouvait placé horizontalement ; étant assez large pour s'appuyer sur les bords inférieurs du ballon, il ne touchait pas le fond et ainsi les deux faces étamées se trouvaient en contact parfait avec le liquide.

Résultats expérimentaux

CONCENTRATION DES ACIDES

Des essais préliminaires ayant montré l'attaque rapide des fers-blancs par des solutions à 1 ou 2 % d'acide acétique, nous avons pris pour nos essais une solution décimale (6 grammes par litre) de cet acide. Nous nous sommes borné à cette seule solution pour comparer son action à celle des autres acides, nous réservant de revenir avec plus de détails sur le cas de ce corps qui est un des ingrédients les plus généralement employés dans la fabrication des conserves de poisson (marinades). Pour les cinq autres acides, les attaques ont été suivies avec des solutions $\frac{N}{25}$, $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{100}$. Les poids d'acide par litre, correspondant à ces titres, sont inscrits dans le tableau I.

ASPECT DU FER-BLANC PENDANT L'ATTAQUE

1° *Acide acétique.* — Au bout de quelques jours, on voit apparaître des raies noires parallèles aux côtés de l'échantillon. Ces rayures augmentent en intensité et en nombre et s'élargissent avec le temps pour donner finalement une tache gris foncé. La surface de l'échantillon n'est pas uniformément tachée. Il paraît y avoir un ou plusieurs centres d'attaque et les taches ne s'accroissent guère dans la suite ;

2° *Autres acides.* — L'aspect du fer-blanc est, à un degré d'intensité près, le même pour les autres acides. Aussitôt le passage à l'autoclave, de légères irisations apparaissent qui s'accroissent de jour en jour, pour faire place à une matité à peu près uniforme dont la teinte varie du gris clair, au début, au gris foncé ensuite. On remarque cependant pour quelques échantillons et sans rapport avec la concentration de l'acide, des points plus foncés que rejoint bientôt la coloration uniforme de l'échantillon.

Pour les concentrations les plus faibles, les irisations sont, au début, moins nettes, à la fin plus longues à disparaître, mais les aspects successifs sont les mêmes que pour les plus fortes concentrations.

La face supérieure de l'échantillon est toujours plus avancée, quant à l'attaque, que la face inférieure. Les liqueurs n'étant agitées qu'au moment des prises d'essai, faudrait-il croire par

là à un manque d'homogénéité de la solution, ou bien la couche d'air surnageant le liquide aurait-elle une influence plus directe sur la couche supérieure ?

3^o *Acide lactique*. — Si les échantillons plongés dans cet acide se comportent, quant à l'aspect général, comme les autres, il faut noter qu'au bout de quelques jours ils ont montré quelques raies ponctuées gris noirâtre, parallèles à l'un des côtés de l'échantillon. Ces raies ont disparu quand la teinte générale de l'échantillon a rejoint la leur. Elles sembleraient indiquer une attaque plus rapide là où elles apparaissent.

ASPECT ET ANALYSE DES SOLUTIONS

Les solutions se sont maintenues généralement incolores ou très légèrement jaunies. La liqueur acétique est demeurée parfaitement incolore.

TABLEAU I

	TEMPS EN JOURS	ETAIN EN SOLUTION EN MILLIGRAMMES PAR LITRE		
Acide acétique		$\frac{N}{10} = 6$ grs par litre	»	»
	22	53	»	»
	32	74	»	»
	42	74	»	»
	49	78	»	»
Acide oxalique.....		$\frac{N}{25} = 1,8$ grs	»	$\frac{N}{100} = 0,45$ grs. p. l.
	12	129	$\frac{N}{50} = 0,9$ grs. p. l.	94
	22	142		142
	32	195		205
	49			169
Acide tartrique ...		$\frac{N}{25} = 3$ grs.	»	$\frac{N}{100} = 0,75$ grs. »
	12	66	$\frac{N}{50} = 1,5$ grs.	47
	22	129		117
	32	150		154
	49			221
Acide citrique		$\frac{N}{25} = 2,56$ grs.	»	$\frac{N}{100} = 0,64$ grs. «
	12	123	$\frac{N}{50} = 1,28$ grs.	98
	22	157		126
	32	200		170
	49			173
Acide malique.....		$\frac{N}{25} = 2,7$ grs.	»	$\frac{N}{100} = 0,67$ grs. »
	8	98	$\frac{N}{50} = 1,35$ grs.	69
	13	113		110
	28	118		123
	45			213
Acide lactique.....		$\frac{N}{25} = 3,6$ grs.	»	$\frac{N}{100} = 0,9$ grs. »
	7	50	$\frac{N}{50} = 1,8$ grs.	35
	17	110		76
	24			161

L'étain passé en solution a été précipité des prises d'essai sous forme de sulfure et dosé à l'état d'oxyde (SnO_2).

Dans le tableau I, nous avons inscrit, pour les différents acides sous les concentrations indiquées, les quantités d'étain passé en solution après des temps d'attaque variant en moyenne de dix jours.

L'étain, dans ce tableau, figure en milligrammes par litre de solution acide.

Dans les dernières prises d'essai nous avons dosé l'étain et aussi le fer en solution. Le tableau II donne, en regard les unes des autres et rapportées à un litre de solution, les quantités en milligrammes de ces deux éléments.

TABLEAU II

ACIDE	CONCENTRATION	Temps d'attaque en jours	Etain en sol. mmgrs p. l.	Fer en sol. mmgrs p. l.
Acétique.....	$\frac{N}{10}$	49	78	370
Oxalique.....	$\frac{N}{50}$	49	169	78
Tartrique.....	$\frac{N}{50}$	49	221	traces
Citrique.....	$\frac{N}{50}$	49	173	traces
Malique.....	$\frac{N}{50}$	45	213	32
Lactique.....	$\frac{N}{50}$	24	161	72

Discussion des résultats

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

On sait que tous les acides utilisés dans ces expériences attaquent l'étain (1). Les résultats consignés dans le tableau I montrent que, même pour de faibles concentrations, cette attaque est active sur l'étain des fers-blancs. Il n'y a pas de différences très sensibles pour les trois concentrations envisagées. Malgré la faible concentration des liqueurs d'attaque, la quantité d'acide était, dans chaque cas, notablement supérieure à celle requise pour dissoudre tout l'étain de l'échantillon.

Un litre de solution $\frac{N}{100}$ d'acide correspond à 0,59 gr. d'étain stanneux. Les échantillons de fers-blancs utilisés dosaient de 25 à 30 grs d'étain au m^2 , mesuraient 15 cm^2 et étaient au contact de 250 cm^3 de liqueur au début de chaque expérience, 150 cm^3 à la fin. Ces échantillons

(1) CHAPMAN. *J. Chem. Soc.* 1913, vol. 103, p. 775 ; DE FOUË. *Pharm. Weekblad*, 1918, vol. 55, p. 498.

présentaient donc à l'attaque, pour 1 litre de liqueur, un maximum de 0,18 gr. d'étain au début de chaque opération, 0,3 gr. à la fin. Dans nos essais, les deux surfaces étamées étant en contact avec la liqueur, il y avait en moyenne : $15 \times 2 \times \frac{1.000}{200} = 150 \text{ cm}^2$ de surface étamée par litre de liqueur. Dans les boîtes de conserves, pour un même volume de produits conservés, les surfaces au contact sont beaucoup plus grandes. Nous pouvons donc considérer que les doses trouvées pour l'étain en solution, sont notablement inférieures à celles qui y passeraient si la liqueur se trouvait enfermée dans une boîte de conserve.

Nous avons fait une série d'attaques dans les mêmes conditions avec des solutions $\frac{N}{10}$ pour l'acide acétique, $\frac{N}{50}$ pour les autres acides, en remplaçant la feuille de fer-blanc par une feuille d'étain pur de mêmes dimensions. Les résultats obtenus après dix jours d'attaque sont réunis dans le tableau III, en regard de ceux obtenus, pour le même temps, avec le fer-blanc.

TABLEAU III

ACIDE	CONCENTRATION	FER-BLANC		ETAIN PUR
		Etain en sol. mmgrs p. litre	Etain total	en solution mmgrs p. litre
Acétique.....	$\frac{N}{10}$	30	180	96
Oxalique.....	$\frac{N}{50}$	94	180	114
Tartrique.....	$\frac{N}{50}$	47	180	112
Citrique.....	$\frac{N}{50}$	98	180	106
Malique.....	$\frac{N}{50}$	69	180	94
Lactique.....	$\frac{N}{50}$	35	180	70

A surfaces d'attaque égales, la quantité d'étain passée en solution est beaucoup plus forte dans le cas de l'étain pur. D'où l'on peut conclure qu'en certains points de la surface du fer-blanc, où la couche d'étain est moins épaisse, l'acide la dissout rapidement, le premier effet de cette dissolution étant de diminuer la surface de contact entre l'acide et l'étain. L'épaisseur moyenne de la couche d'étain des échantillons utilisés était de 2 millièmes de millimètre. Cette épaisseur est si minime que la moindre irrégularité dans la répartition de l'étain permet d'expliquer l'attaque totale en certains endroits ; les différences de tons que l'on constate dans l'aspect du fer-blanc en sont la marque. En certains points le fer est déjà ou devient rapidement à nu ; les

conditions d'attaque deviennent alors différentes. En présence de la solution, il y a deux métaux dont les tensions d'ionisation sont notablement différentes. A chaque endroit où le fer est à nu il se fait un couple dont l'effet doit être la dissolution presque unique de fer.

INFLUENCE DU TEMPS D'ATTAQUE

Si nous mettons à part l'action de l'acide acétique, il ne semble pas que pour les autres acides, il en soit rigoureusement ainsi. Malgré les irrégularités d'étamage que l'examen du fer-blanc pendant l'attaque a pu déceler, la dissolution de l'étain se poursuit à peu près régulièrement dans tous les cas. En effet, si, utilisant les résultats du tableau I, on porte en abscisse le temps et en ordonnées les quantités d'étain passé en solution, on obtient, malgré les écarts inévitables dûs au manque de régularité de la surface de l'étain, et quelle que soit la concentration, un ensemble de courbes s'élevant de plus en plus lentement au-dessus de l'axe des temps pour atteindre un maximum.

Ce maximum semblerait atteint après 32 jours par l'acide oxalique $\frac{N}{50}$ puisqu'au delà la dose d'étain en solution décroît, plus tard pour les autres acides. Si l'on rapporte au m² de fer-blanc la totalité de l'étain dissous par chaque acide dans les expériences, on obtient les résultats inscrits dans le tableau IV.

TABLEAU IV

ACIDE	CONCENTRATION	Temps en jours	Etain en sol en grs p. m ² de fer-blanc	Taux d'étain du fer-blanc
Acétique.....	$\frac{N}{10}$	49	10	25-30
Oxalique.....	$\frac{N}{50}$	32	30	25-30
Tartrique	$\frac{N}{50}$	49	29	25-30
Citrique	$\frac{N}{50}$	49	26	25-30
Malique	$\frac{N}{50}$	45	28	25-30
Lactique.....	$\frac{N}{50}$	24	22	25-30

On voit qu'au bout d'un temps inférieur à 50 jours l'étain du fer-blanc, dans les conditions de ces expériences, est totalement dissous par les acides étudiés, sauf l'acide acétique.

L'examen des quantités de fer passé en solution (tab. II), dans le même temps, montre que celui-ci ne se dissout guère qu'après la disparition complète de la couche d'étain. En faudrait-il conclure que tous les échantillons utilisés, sauf celui plongé dans l'acide acétique, étaient parfaitement

étamés, sans aucun « point de rebut » ni irrégularité dans l'épaisseur de la couche d'étain ? La chose ne pourrait être admise pour 15 échantillons différents, même si les faits cités plus haut ne venaient la démentir. Cependant dans l'acide lactique on voit apparaître une certaine teneur en fer, alors que l'attaque de l'étain n'est pas encore totale et l'on se souvient que les échantillons, dans cet acide, présentaient, après 10 jours, des rayures noires caractéristiques d'une attaque profonde. Que le fer ait été atteint plus tôt que dans les autres cas, par suite d'un défaut d'étamage, (les 3 échantillons mis dans l'acide lactique provenaient de la même bande) ou d'écaillures de la surface de l'étain, il n'en est pas moins vrai que l'attaque de l'étain n'en fut nullement plus lente que dans les autres cas.

Dans tous ces essais il y a excès d'acide par rapport à l'étain du fer-blanc. Il reste à montrer comment se poursuivrait la dissolution pour une surface étamée plus grande pour un même volume de solution, et dont l'étain pourrait être en excès sur l'acide de la liqueur, cas réalisé dans beaucoup de boîtes de conserves.

Pour l'acide acétique, la dissolution de l'étain, faible dès le début, s'arrête bientôt. Or l'examen du fer-blanc attaqué montre que l'action de l'acide est localisée et débute sur des lignes parallèles aux côtés de l'échantillon, présentant à n'en pas douter des défauts d'étamage ou des brisures de la couche d'étain occasionnées par les flexions subies par la feuille de fer-blanc où l'échantillon avait été pris. Localisée en surface, cette attaque pénètre plus profondément : la quantité de fer passé en solution (tableau II) — 370 mmgrs. de fer pour 78 mmgrs. d'étain — confirme cette hypothèse. Dans le cas de l'acide acétique, dès que le fer est atteint il se fait un élément de pile et seul le fer se dissout.

CONCLUSIONS

Il serait prématuré de conclure sur une étude dont nous n'avons donné que les premiers résultats. Ces résultats d'ailleurs appellent d'autres expériences, car ils font naître des objections et des hypothèses que nous aurons à envisager. Le rôle de l'air, notamment, sera à examiner. Cependant il est deux points que nous pouvons immédiatement dégager. C'est d'abord la facilité avec laquelle l'acide acétique attaque localement le fer-blanc, d'autant que cette attaque ne peut être que renforcée lorsque cet acide se trouve en présence d'électrolytes salins plus dissociés que lui ; cas fréquent dans les conserves de poisson.

C'est ensuite la facilité avec laquelle les autres acides organiques désétament le fer-blanc. On est amené à penser que la dose d'étain dans beaucoup de conserves est peut-être moins négligeable qu'on ne le croit généralement.

Juillet 1930.
