SUR L'UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES DANS LES INSTALLATIONS VINICOLES

P. HENRY*, J. BLOUIN**, S. FOURTON ***, G. GUIMBERTEAU*** et E. PEYNAUD***
* Société Ugine-Gueugnon,
** Centre d'Etudes et d'Informations Œnologiques de Cadillac-Podensac
Chambre d'Agriculture de la Gironde,
*** Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux.

I. **ACIERS INOXYDABLES.**
— 1° Définition
— 2° Les catégories d'aciers inoxydables
— 3° Caractéristiques physiques et mécaniques
— 4° Normalisation

II. **LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES.**
— 1° Nature de la corrosion
— 2° Les courbes potensiostatiques et la passivité
— 3° Les différents types de corrosion
— 4° La corrosion dans l'industrie vinicole

III. **EXPERIMENTATION SUR LA CORROSION PAR LE VIN ET CHOIX DE L'ACIER INOXYDABLE A UTILISER.**

IV. **MISE EN ŒUVRE DES ACIERS INOXYDABLES.**
— 1° Etat de surface
— 2° Règles à respecter en chaudronnerie

V. **CONCLUSIONS.**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

I. LES ACIERS INOXYDABLES.

— 1° Définition

Lorsqu'on ajoute au fer des quantités de chrome en proportion croissante, on constate que la résistance à la corrosion atmosphérique augmente rapidement avec la teneur en chrome et devient pratiquement stable

lorsqu'on dépasse environ 12 p. 100 de chrome. On note un phénomène similaire pour la résistance à l'oxydation à chaud dans l'air. Cette inoxydabilité provient paradoxalement de l'extrême affinité du chrome pour l'oxygène, et il se forme en surface du métal un film passif protecteur que nous étudierons plus en détail dans la partie relative à la corrosion.

Compte tenu de ces observations, il est convenu d'appeler « acier inoxydable » un alliage fer-chrome où la teneur en chrome est au moins de 11,5 à 12 p. 100. Cette définition commode, basée sur la composition du métal, est exacte si le chrome est, dans l'alliage, le seul élément passivant. Le chrome, facteur nécessaire, n'est pas toujours suffisant pour assurer une bonne résistance à la corrosion. A cause de la multiplicité des milieux et des conditions d'utilisation rencontrés dans la pratique, il a fallu créer toute une gamme d'aciers inoxydables qui, en plus du fer et du chrome, contiennent souvent du nickel, parfois d'autres éléments d'addition, molybdène, cuivre, titane, niobium. Chacun de ces aciers correspond à des conditions bien déterminées de résistance à la corrosion et possède son domaine d'emploi.

— **2° Les catégories d'aciers inoxydables**

D'après leur composition chimique les aciers inoxydables se classent en deux groupes : les aciers au chrome et les aciers au chrome-nickel.

Il est préférable de classer les aciers inoxydables d'après la structure cristalline qu'ils prennent après un traitement bien déterminé :

— les aciers martensitiques dont la structure cristalline est quadratique ;

— les aciers ferritiques dont la structure cristalline est cubique centrée ;

— les aciers austénitiques dont la structure cristalline est cubique à faces centrées.

Cette classification permet de prévoir le comportement des aciers et en particulier leur soudabilité (diagramme de SCHAEFFLER).

Les aciers martensitiques contiennent de 12 à 17 p. 100 de chrome et leur teneur en carbone peut dépasser 1 p. 100. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils prennent la trempe et acquièrent ainsi des propriétés mécaniques élevées. Ils sont magnétiques.

L'acier à 13 p. 100 de chrome avec addition de soufre (ce qui lui confère une usinabilité améliorée) est très utilisé en décolletage.

Les aciers ferritiques contiennent de 12 à 30 p. 100 de chrome et moins de 0,1 p. 100 de carbone. Ces aciers sont essentiellement constitués de ferrite à l'état solide et ne durcissent pas à la trempe ; comme les aciers martensitiques ils sont magnétiques. L'acier à 17 p. 100 de chrome caractérise cette catégorie ; il est employé pour la confection d'appareils ménagers et dans la décoration. Sa soudure à la molette ou par points donne d'excellents résultats.

TABLEAU I

Caractéristiques thermiques des différents aciers

	Conductibilité thermique c.g.s.	Coefficient de dilatation	Chaleur spécifique c.g.s.
Acier ordinaire	0,140	12×10^{-6}	0,12
Acier martensitique à 13 p. 100 de Cr	0,065	10×10^{-6}	0,12
Acier ferritique à 17 p. 100 de Cr	0,060	11×10^{-6}	0,12
Aciers austénitiques 18-10 .	0,035	17×10^{-6}	0,12

Les aciers austénitiques contiennent généralement plus de 15 p. 100 de chrome et une proportion de nickel nécessaire pour qu'ils ne prennent pas la trempe martensitique par refroidissement à la température ambiante. Ils sont amagnétiques. Les plus connus sont :

— les aciers types 18/10 à 17-19 p. 100 de chrome et 8-11 p. 100 de nickel,

— les aciers avec addition de molybdène 17/12/Mo, à 16-18 p. 100 de chrome, 11-13 p. 100 de nickel et 2 à 3 p. 100 de molybdène.

Tous ces aciers se soudent sans difficulté avec ou sans métal d'apport et aucun traitement thermique n'est nécessaire après soudage. Leur facile mise en œuvre explique leur large développement en chaudronnerie.

— 3° **Propriétés physiques et mécaniques**

Les caractéristiques mécaniques usuelles sont déduites de l'essai de traction : charge de rupture R ; limite élastique E ou limite conventionnelle à allongement rémanent donné, généralement E 0,2 p. 100 ; l'allongement de rupture A p. 100 est une caractéristique de ductilité.

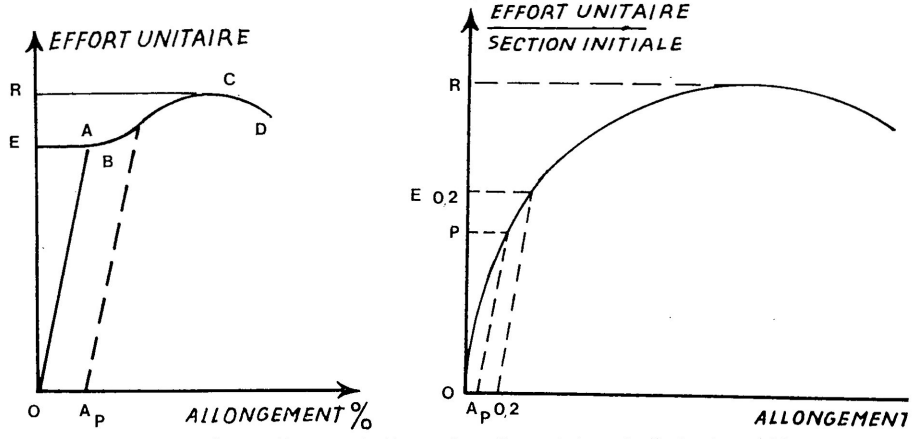

Fig. 1. — Limite élastique de l'acier doux (à gauche) et de l'acier inoxydable austénitique (à droite).

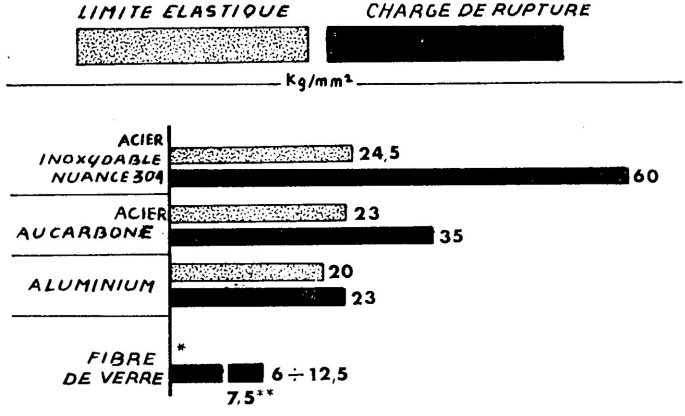

Fig. 2. — Limite élastique et charge de rupture pour différents matériaux.
* La matière plastique renforcée avec de la fibre de verre se rompt avant la striction.
** Résultats d'essais de rupture sur des échantillons prélevés sur un réservoir en matière plastique renforcée par la fibre de verre.

La valeur de la limite élastique est parfaitement définie pour l'acier ordinaire (fig. 1) ainsi que pour les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques. Par contre, pour les aciers austénitiques, cette valeur ne peut être définie avec précision car la courbe de traction est constamment croissante jusqu'à la charge de rupture (fig. 2).

TABLEAU II

Correspondance approximative des nuances d'aciers inoxydables au nickel d'usage courant*

FRANCE (NF A 35-572)	ETATS-UNIS (AISI)	ALLEMAGNE (DIN 17-440)	GRANDE-BRETAGNE (BS 6290)	ITALIE (UNI)	SUEDE (SIS)	JAPON (JIS)
Z 2 CN 18-10	304 L	X2 Cr-Ni 18-09	304 S 12	X3 CN 1911	—	SUS 28
Z 6 CN 18-09	304	X5 Cr-Ni 18-09	304 S 15	X8 CN 1910	2332	SUS 27
Z 8 CN 18-12	305	—	305 S 19	X12 CN 1811	—	—
Z 10 CN 18-09	302	X12 Cr-Ni 18-08	302 S 25	X15 CN 1808	2330	SUS 40
Z 12 CN 17-08	301	—	301 S 01	X15 CN 1707	2331	SUS 39
Z 6 CNT 18-11	321	X10 Cr-Ni-Ti 18-09	321 S 12	X8 CNT 1810	2337	SUS 29
Z 6 CNNb 18-11	347	X10 Cr-Ni-Nb 18-09	347 S 17	X8 CNNb 1811	2338	SUS 43
Z 10 CNT 18-11	—	—	321 S 20	—	—	—
Z 10 CNF 18-09	303	X12 Cr-Ni-S 18-08	303 S 21	X15 CNF 1808	2346	—
Z 2 CND 17-12	316 L	X2 Cr-Ni-Mo 18-10	316 S 12	—		SUS 33
Z 6 CND 17-11	316	X5 Cr-Ni-Mo 18-10	316 S 16	X8 CND 1712	2343	SUS 32
Z 8 CNDT 17-12	—	X10 Cr-Ni-Mo-Ti 18-10	320 S 17	—	—	—
Z 6 CNDNb 17-12	—	X10 Cr-Ni-Mo-Nb 18-10	318 S 17	—	—	—
Z 2 CND 17-13	316 L	X2 Cr-Ni-Mo 18-12	316 S 12	—	—	SUS 33
Z 6 CND 17-12	316	X5 Cr-Ni-Mo 18-12	316 S 16	X8 CND 1712	2343	SUS 32
Z 8 CNDT 17-13	—	—	320 S 17	—	—	—
Z 6 CNDNb 17-13	—	X10 Cr-Ni-Mo-Nb 18-12	318 S 17	—	—	—
Z 2 CND 19-15	317 L	—	317 S 16	—	—	—

* D'après la brochure d'International Nickel : « Les aciers inoxydables 18-8, Guide de mise en œuvre. » Avril 1970.

TABLEAU III

Composition chimique des nuances d'aciers inoxydables les plus courantes

(D'après le fascicule de documentation NF A 35572)

Nuances	Composition chimique (en p. 100)						
	C	Mn max.	Si max.	Ni	Cr	Mo	Autres éléments
Z2 CN 18-10	$\leqslant$ 0,03	2	1	9-11	17-19		
Z6 CN 18-19	$\leqslant$ 0,07	2	1	8-10	17-19		
Z8 CN 18-12	$\leqslant$ 0,10	2	1	11-13	17-19		
Z10 CN 18-09	$\leqslant$ 0,12	2	1	8-10	17-19		
Z12 CN 17-08	0,08-0,15	2	1	6,5-8,5	16-18		
Z6 CNT 18-11	$\leqslant$ 0,08	2	1	10-12	17-19		Ti $\geqslant$ 5 C et $\leqslant$ 0,6
Z6 CNNb 18-11	$\leqslant$ 0,08	2	1	10-12	17-19		Nb + Ta $\geqslant$ 10 C et $\leqslant$ 1
Z10 CNT 18-11	$\leqslant$ 0,12	2	1	10-12	17-19		Ti $\geqslant$ 5 C et $\leqslant$ 0,8
Z8 CN 13-13	$\leqslant$ 0,10	2	1	12-14	12-14		Cu $\leqslant$ 2
Z10 CNF 18-09	$\leqslant$ 0,12	2	1	8-10	17-19	0,6 *	P $\leqslant$ 0,06 S $\geqslant$ 0,15
Z2 CND 17-12	$\leqslant$ 0,03	2	1	11-13	16-18	2 -2,5	
Z6 CND 17-11	$\leqslant$ 0,07	2	1	10-12	16-18	2 -2,5	
Z8 CNDT 17-12	$\leqslant$ 0,10	2	1	11-13	16-18	2 -2,5	Ti $\geqslant$ 5 C et $\leqslant$ 0,6
Z6 CNDNb 17-12	$\leqslant$ 0,08	2	1	11-13	16-18	2 -2,5	Nb + Ta $\geqslant$ 10 C et $\leqslant$ 1
Z2 CND 17-13	$\leqslant$ 0,03	2	1	12-14	16-18	2,5-3	
Z6 CND 17-12	$\leqslant$ 0,07	2	1	11-13	16-18	2,5-3	
Z8 CNDT 17-13	$\leqslant$ 0,10	2	1	12-14	16-18	2,5-3	Ti $\geqslant$ 5 C et $\leqslant$ 0,6
Z6 CNDNb 17-13	$\leqslant$ 0,08	2	1	12-14	16-18	2,5-3	Nb + Ta $\geqslant$ 10 C et $\leqslant$ 1
Z2 CND 19-15	$\leqslant$ 0,03	2	1	14-16	18-20	3 -4	
Z8 CD 17-01	$\leqslant$ 0,10	1	1	—	16-18	0,9-1,3	
Z8 C 17	$\leqslant$ 0,10	1	1	—	16-18		

* Limite supérieure d'une addition éventuelle, au gré du producteur.

Les notices publiées sur les aciers donnent les valeurs des caractéristiques mécaniques pour chaque nuance et en fonction du cycle de fabrication. Les aciers inoxydables austénitiques se caractérisent par des valeurs de charge de rupture nettement plus élevées que pour les aciers ordinaires ou les matériaux concurrents et par un allongement avec striction très important, qui permet une grande capacité de déformation avant rupture.

— **4° Normalisation :**

Bien qu'étant le quatrième pays producteur d'aciers inoxydables, la France, pendant des années, ne possédait pas de normes. Cette lacune est maintenant comblée, car les comités de sidérurgie en liaison avec l'AFNOR ont fait paraître en août 1968 les normes :

— A 35.572 Prescriptions communes

— 35.573 Tôles et feuillards

— 35.574 Demi produits et barres

qui ont pour objet d'indiquer aux utilisateurs les nuances couramment fabriquées. Aux Etats-Unis, l'American Iron and Steel Institut (AISI) a défini les analyses des principales nuances américaines, reprises par l'ASTM A 240.

En Allemagne, les documents correspondants sont les normes DIN 17006 et 17440.

Ces travaux de normalisation ont demandé plusieurs années pour leur mise au point, car il a paru intéressant de tenir compte des études entreprises dans le cadre international. Les analyses des normes françaises sont en concordance avec l'EURONORM 88 éditée par la CECA et avec les recommandations ISO/TC 17 valables à l'échelle mondiale.

Les normes américaines AISI ont été établies il y a un certain nombre d'années et ne tiennent pas compte des nouvelles conditions d'élaboration de l'acier. Tous les participants des réunions ISO ont reconnu qu'il était justifié de resserrer les fourchettes de composition des aciers inoxydables. C'est ainsi que les normes françaises ont retenu une fourchette de 2 p. 100 pour le chrome et le nickel, de 0,5 p. 100 pour le molybdène, valeurs similaires à ce qui est indiqué dans les normes allemandes.

Dans la norme française, chaque nuance est désignée par des lettres et des nombres : Z signifie qu'il s'agit d'une nuance très alliée ; le nombre qui suit définit la teneur moyenne en carbone en centième de p.100 ; les lettres suivantes symbolisent les divers éléments d'addition : C le chrome, N le nickel, D le molybdène, T le titane...

Les nombres de droite indiquent les teneurs moyennes des premiers éléments désignés ci-dessus.

II. LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

Nous nous limitons dans ce qui suit à la corrosion par voie humide, ou électrochimique, et ne traitons pas la corrosion par oxydation à température élevée, qui sort du cadre des applications à l'œnologie. Nous définirons brièvement tout d'abord, la nature de la corrosion, puis passerons en revue les principaux types de corrosion que l'on rencontre, pour conclure ce chapitre par l'application à l'industrie vinicole.

— 1° Nature de la corrosion

Les travaux de laboratoire des dernières décennies ont montré que la corrosion en milieu aqueux était un phénomène électrochimique. La surface du métal M de valence Z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

— 1° Une réaction anodique d'oxydation qui correspond à une dissolution de métal dans la solution avec libération d'électrons :

$$M \longrightarrow M^Z + Ze^- \quad (a)$$

— 2° Une réaction cathodique de réduction d'un ou plusieurs corps dissous en solution, par exemple :

$$OX + e^- \longrightarrow réd\ (k)$$

Ce corps OX peut être par exemple, l'oxygène atmosphérique dissous dans le liquide ou, dans un milieu acide, l'ion H^+ qui va fournir de l'hydrogène gazeux :

$$2\ H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

Ces réactions anodique (a) et cathodique (k) sont caractérisées par un courant électrique qui correspond au débit d'électrons et qui est donc lié à la vitesse de dissolution du métal.

Selon les théories récentes, le métal en contact avec une solution agressive joue le rôle d'une électrode double formée d'un très grand nombre de microanodes et de microcathodes réparties statistiquement dans le temps et dans l'espace. Les réactions du type (a), libérant des électrons, se déroulent sur les sites cathodiques. En l'absence de source électrique extérieure, courants vagabonds par exemple, un équilibre existe entre réactions anodiques (oxydation) et cathodiques (réduction), de manière à ce que la quantité d'électrons libérée par les réactions du type a soit égale à la quantité d'électrons consommée par les réactions du type (k) :

$$i_a = i_k \quad \text{(Fig. 3)}$$

ce qui correspond à un potentiel d'équilibre dépendant uniquement des cinétiques des réactions cathodique et anodique.

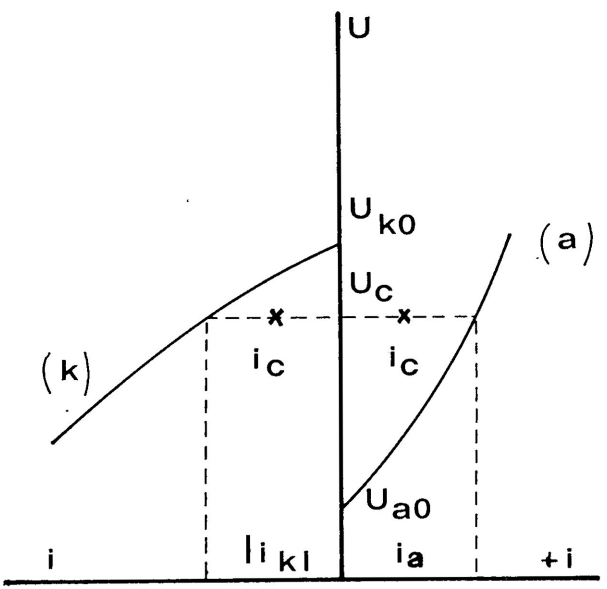

Fig. 3. — Métal en cours de corrosion.

La figure 3 montre qu'il ne pourra y avoir corrosion que s'il existe en solution une espèce oxydée susceptible de se réduire cathodiquement, le potentiel d'équilibre de cette réduction étant supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution du métal.

— 2° **Les courbes potensiostatiques et la passivité**

A partir de ces considérations de base, s'est développée l'étude électrochimique de la corrosion, notamment par la méthode des « courbes de polarisation ».

Pour tracer la courbe anodique, on place le métal en situation d'anode dans une cellule électrolytique ne contenant aucune substance oxydée susceptible de se réduire à la surface du métal, le potentiel métal-solution U étant repéré par rapport à une électrode de référence. Dans ce cas, la courbe U = f (i), i étant l'intensité de courant traversant la cellule, représente bien la courbe anodique, puisque aucune réaction cathodique ne peut s'y ajouter à la surface de l'anode étudiée.

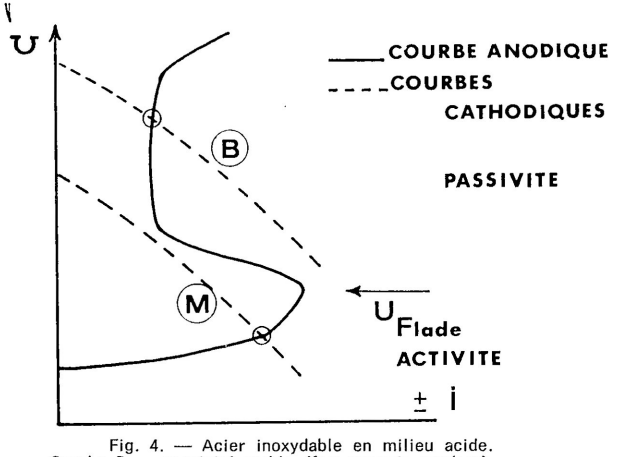

Fig. 4. — Acier inoxydable en milieu acide.
Courbe B = passivité stable (fort pouvoir oxydant)
Courbe M = passivité instable (faible pouvoir oxydant)

On observe (Fig. 4) que l'intensité augmente lorsque le potentiel U s'accroît, puis un retour en arrière de la courbe anodique à partir d'un certain potentiel dit potentiel de FLADE. Ensuite, la courbe suit à peu près l'axe des potentiels, ce qui correspond à une vitesse de dissolution anodique très faible. Ce potentiel de FLADE est caractéristique du métal, du pH de la solution, et dans une moindre mesure de la température : il sépare l'état actif, à corrosion rapide, de l'état passif à corrosion pratiquement nulle.

Après une certaine valeur, la courbe d'intensité augmente fortement avec le potentiel : c'est la zone de transpassivité.

Le point de fonctionnement d'un milieu donné est défini en première analyse pour le potentiel d'équilibre, point d'intersection des deux courbes anodique et cathodique. Pour que la passivité soit stable, il faut que ce potentiel d'équilibre soit supérieur au potentiel de FLADE du métal.

La courbe B (fig. 4) montre une passivité stable : si on soumet le métal à une action cathodique abaissant son potentiel (par exemple contact avec le zinc), on verra le potentiel remonter à sa valeur d'équilibre dès la cessation de l'action cathodique.

Par contre, la courbe M montre que si le métal a été passivé par traitement ultérieur, ce film de passivité finira toujours par être détruit ; au bout d'un temps plus ou moins long, le métal deviendra et restera à l'état actif.

Lorsque la courbe cathodique coupe la courbe anodique en trois points, il a été démontré que le point intermédiaire est instable. Un métal immergé à l'état passif restera passif, mais si une action cathodique le rend actif, le métal ne pourra plus de lui-même regagner l'état passif, d'où danger d'utilisation.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose sur le phénomène de passivité : le métal passif est recouvert d'un film protecteur très mince formé directement à partir de lui-même et d'un constituant du milieu corrosif. De nombreuses théories ont été émises sur la nature de ce film passif ; on a longtemps pensé qu'il s'agissait d'un film d'oxyde. La théorie la plus satisfaisante à l'heure actuelle admet que ce film est constitué de plusieurs couches d'atomes d'oxygène, ou plutôt d'anions OH^- adsorbés à la surface du métal.

L'acier inoxydable est protégé de la corrosion par ce film de passivité, revêtement autogène qui a cette supériorité sur tous les autres revêtements d'être continu, exempt de pores et de se reconstituer de lui-même après un endommagement accidentel, si le métal est bien choisi.

— 3° Les différents types de corrosion

Corrosion uniforme. La corrosion uniforme correspond à une attaque régulière de la surface du métal. Elle est fréquente dans les milieux acides. On la définit par une perte d'épaisseur du métal et on admet, en général, qu'un acier est satisfaisant si cette perte est inférieure à 0,1 mm par an pour les produits chimiques.

Les tables de corrosion publiées par les sociétés métallurgiques donnent une première idée des aciers que l'on peut envisager pour une application déterminée. Mais il faut bien noter que ces documents sont établis en partant de produits purs, ce qui est rarement le cas dans l'industrie. Certaines impuretés, même quelques mg par kg peuvent avoir une influence bénéfique ou nuisible. Les essais potentiostatiques permettent de prévoir ce type de corrosion.

Corrosion intergranulaire (ou intercristalline). Ce type de corrosion affecte les aciers austénitiques ; il consiste en un cheminement de la corrosion le long des joints de grains et, à l'extrême, on aboutit à une véritable désagrégation de l'acier. Ce phénomène s'explique par la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, avec déchromisation partielle des zones voisines, qui deviennent alors sensibles à des milieux non agressifs pour le métal de base.

Pour que cette corrosion se produise, il est nécessaire que les trois conditions suivantes soient remplies :

a) que le métal soit sensibilisable, c'est-à-dire qu'il contienne à l'état hypertrempé suffisamment de carbone qui puisse être précipité aux joints de grains ;

b) que l'acier ait été sensibilisé par un maintien entre 500 et 800° C pendant un temps assez long ; c'est le cas de la zone située à quelques millimètres du cordon de soudure ;

c) que les milieux soient acides et présentent un certain pouvoir oxydant. Les plus typiques sont les solutions sulfuriques contenant des ions cuivriques et ferriques, les solutions nitriques concentrées et chaudes, les mélanges sulfonitriques, nitrofluorhydriques, etc...

Ces phénomènes sont bien connus et le meilleur moyen pour éviter cette corrosion intergranulaire consiste à utiliser des aciers inoxydables austénitiques à très faible teneur en carbone, moins de 0,03 p. 100 ou des aciers stabilisés au titane ou au niobium.

Corrosion incisive ou en « lame de couteau ». C'est une forme particulière de la corrosion intergranulaire rencontrée avec les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane et au niobium. Dans l'acide nitrique concentré bouillant, cette corrosion se produit dans la zone contigüe à la soudure, qui a été portée au-dessus de 1.300° C. Les examens micrographiques montrent que dans ce cas ce sont les carbures

de titane et de niobium qui sont attaqués ; pour l'éviter il faut utiliser des aciers à très basse teneur en carbone.

Corrosion par piqûres. La corrosion par piqûres est caractérisée par des attaques localisées sur de petites surfaces, tandis que le reste du métal n'est pas attaqué. Ce phénomène se rencontre dans les milieux halogénés contenant des chlorures et des bromures, en présence d'un oxydant, par exemple condensations de brouillard salin ou d'embruns.

Les piqûres correspondent à une perforation locale de la couche passive. Les études électrochimiques ont montré que la piqûre ne se forme que si le potentiel métal-solution est supérieur à une certaine valeur appelée potentiel de piqûres. Dans cette amorce de corrosion, il y a acidification et formation de produits qui augmentent la résistance électrique du métal et facilitent un développement de la piqûre pouvant aller jusqu'à la perforation de la tôle.

Ces phénomènes ne sont pas entièrement connus à l'heure actuelle, et, en particulier on n'a pas pu expliquer pourquoi la piqûre se produit en tels points plutôt qu'en tels autres.

L'utilisation d'acier inoxydable austénitique au molybdène permet de réduire les risques de formation de piqûres. Il faut également éviter dans le dessin des appareils les zones mortes, les interstices, qui favorisent l'amorçage des piqûres en créant des actions d'aération différentielle. L'agitation et le brassage du milieu corrosif réduisent le danger de ce type de corrosion.

L'état de surface a également une influence très importante et il faut chercher, pour ces applications, à obtenir des surfaces aussi bien polies que possible. En atmosphère naturelle, on remédie à ce type de corrosion par un nettoyage périodique.

Corrosion sous tension (ou fissurante sous contrainte). La corrosion sous tension des aciers inoxydables austénitiques se traduit par des fissures transgranulaires souvent ramifiées. Elles ne se produisent que s'il existe dans l'appareil des tensions mécaniques résiduelles (soudage, emboutissage) ou créées en service (dilatation, vibrations) et si le milieu est générateur de ce type de corrosion, cas des solutions chlorurées chaudes (60° C).

Cette corrosion peut commencer à se manifester après une période assez longue au cours de laquelle il ne se passe rien, mais, dès que les

fissures apparaissent, elles progressent rapidement entraînant le rebut de l'appareil.

Pour réduire ces risques de corrosion sous tension, plusieurs moyens peuvent être envisagés :

— Eliminer le plus possible les chlorures.

— Effectuer un traitement de détente des appareils pour faire disparaître les contraintes internes. Mais bien souvent les conditions de chauffage et de refroidissement sont délicates et rendent très difficile cette opération pour les appareils chaudronnés.

— Une protection cathodique.

Il est à noter que les aciers inoxydables ferritiques et les aciers austénitiques contenant plus de 40 p. 100 de nickel ne sont pas susceptibles de ce type de corrosion sous tension

Corrosions exomorphiques. On désigne sous ce nom des corrosions résultant de la formation de piles locales à la surface du métal. Elles sont dues par exemple, à des phénomènes d'aération différentielle : les régions bien aérées deviennent cathodes grâce à l'action passivante de l'oxygène, tandis que les régions peu aérées deviennent anodes et sont attaquées. Exemple : tube d'échangeur dudgeonné, tôles en recouvrement, dépôt (tartre).

Elles sont dues encore à des incrustations sur la surface de métal, à l'assemblage de métaux différents, ou à un écrouissage local.

— 4° La corrosion dans l'industrie vinicole.

Alors que l'industrie chimique cherche avant tout à lutter contre la corrosion des appareils, dans l'industrie vinicole c'est à peu près exclusivement l'altération du goût et de la couleur des produits que l'on cherche à éviter, altération causée d'un côté par la disparition des substances responsables de l'arôme, de l'autre par la rentrée du fer et du cuivre dans les vins. L'acier inoxydable répond à ces critères, car il limite la présence du fer et n'apporte pas de cuivre.

Nous montrons au chapitre suivant que les aciers inoxydables ne sont pas corrodés par les acides tartrique, malique, lactique, acétique du vin selon l'échelle d'appréciation des métallurgistes, pour qui une résistance excellente à la corrosion uniforme correspond à une perte

d'épaisseur du métal inférieure à 0,1 mm par an. Il faudrait plus de 40 ans pour arriver à cette diminution de 0,1 mm avec le vin.

Le vin est un milieu qui n'est pas susceptible de provoquer de corrosion intercristalline ni de corrosion sous tension. La corrosion par piqûres est provoquée par les ions halogènes, particulièrement les chlorures, en présence d'un oxydant. Les teneurs en ces éléments dans le vin sont très faibles et elles ne peuvent produire cette attaque. Par contre, certains agents de nettoyage en contiennent généralement beaucoup plus et il importe de bien rincer les appareils pour les éliminer.

La corrosion caverneuse est la conséquence de formation de piles locales sous dépôts tels que le tartre. Il n'y a rien à craindre lorsque la cuve est pleine et on aura intérêt à éliminer le tartre aussitôt après chaque vidange.

III. EXPERIMENTATION SUR LA CORROSION PAR LE VIN ET CHOIX DE L'ACIER INOXYDABLE A UTILISER.

L'utilisation des aciers inoxydables dans l'industrie vinicole s'est considérablement développée ces dernières années. Il existe différentes qualités d'aciers inoxydables et il convient de bien connaître celles qui peuvent être utilisées en toute sécurité. De nombreux Centres œnologiques ont étudié la tenue des différentes nuances d'acier inoxydable vis-à-vis du vin. ESCHNAUER (1964) a montré que les aciers au chrome-nickel et au chrome-nickel-molybdène peuvent être utilisés dans l'industrie vinicole, en particulier pour la construction de cuves de stockage. GEOFFROY et PERRIN (1968) ont constaté qu'un vin de base pour Champagne conservé, en évitant toute vidange, pendant deux ans dans une cuve fabriquée en acier inoxydable sans molybdène (Z 2 CN 18-10) ne présentait avec le vin témoin conservé en cuve ciment, aucune différence significative tant sur le plan analytique que gustatif. Par contre, cette même cuve mise en vidange et munie d'une bonde aseptique contenant une solution sulfureuse a présenté après quatre mois des taches brunâtres sur sa paroi non en contact avec le vin et notamment à l'emplacement des soudures. Dans l'atmosphère humide régnant au-dessus du vin il y a concentration de gaz sulfureux et les gouttes qui se déposent sur les parois sont corrosives.

Une étude complète des causes de la corrosion des aciers inoxydables utilisés dans l'industrie vinicole a été effectuée par FETTER (1968). D'après cet auteur, les aciers inoxydables au chrome, nickel, molybdène

offrent une sécurité totale et doivent être utilisés chaque fois qu'une grande résistance à la corrosion est nécessaire ; dans les autres cas les aciers inoxydables sans molybdène pourraient être employés, les tôles à surface lisse étant préférées aux tôles non polies.

CONNOLLY (1970, 1971) a étudié les problèmes généraux de corrosion ; il envisage l'influence des traitement de surface. DAEPP et VERDE (1970) ont étudié l'effet corrosif de l'anhydride sulfureux. SUDARIO (1969) a de même expérimenté l'emploi de l'acier inoxydable au contact du vin.

Dans tous ces essais, seul le fer était dosé dans les vins mis en contact avec les différentes nuances d'acier inoxydable. Nous avons étudié vis-à-vis de différents vins et dans différentes conditions le comportement de divers aciers inoxydables en suivant à côté de la teneur en fer, l'enrichissement éventuel en chrome et en nickel. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les différentes nuances que nous avons essayées.

Norme AFNOR	Appellation UGINE
Z 2 CN 18-10	NS 22 S
Z 6 CN 18-09	NS 21 A
Z 6 CNT 18-11	NS 21 C
Z 6 CND 17-11	NSM 21
Z 8 CNDT 17-12	NSMC
Z 10 CNT 18-11	NS 21 S
Z 6 CMD 17-4-1	SZ
Z 8 CD 17-01	F 17 MO

La nuance Z 6 CMD 17-4-1 est expérimentale.

Tous les essais ont été conduits avec des lamelles d'acier inoxydable laminé à froid. Avant utilisation elles sont dégraissées par un mélange acétone-éther (V/V).

Le fer a été dosé par différentes méthodes dont les résultats se recoupent : méthode à l'orthophénantroline, méthode au thiocyanate, spectrophotométrie d'absorption atomique. Le nickel et le chrome sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique en passant par les cendres de 50 ml de vin.

Première série d'essais.

Des lamelles d'acier inoxydable des nuances Z 8 CNDT 17-12, Z 6 CN 18-09, Z 6 CND 17-11 et Z 8 CD 17-01 sont placées dans des sachets de matière plastique contenant du vin, et obturés par soudure. Ces lamelles de dimensions 100 × 47 × 1 mm, présentant une surface d'environ 1 dm^2, comportent une soudure longitudinale, dont le cordon est meulé ; elles ont les parties latérales fraisées.

Les sachets reçoivent 250 ml ou 125 ml de vin, les lamelles sont donc, soit complètement immergées soit partiellement immergées dans le vin.

Les essais ont été conduits avec un vin blanc et un vin rouge. Le tableau IV reproduit les analyses de ces vins.

TABLEAU IV

Analyse des vins utilisés

	Vin blanc	Vin rouge
Degré alcoolique	11° 0	11° 0
Acidité totale (g H_2SO_4/l)	5,00	3,92
Acidité volatile (g H_2SO_4/l)	0,36	0,42
pH	3,30	3,45
SO_2 libre (mg/l)	40 et 120	25 et 75
Fer (mg/l)	8,5	14,1
Chrome (mg/l)	0,076	0,021
Nickel (mg/l)	0,228	0,152

La durée de contact a été de six mois à la température du laboratoire. Au bout de ce temps les lamelles sont lavées, séchées, pesées et examinées à la loupe.

Dans le cas où la lamelle est entièrement immergée, la surface de métal au contact d'un litre de vin est d'environ 4 dm^2. La durée de l'essai ayant été de six mois, cela équivaut d'après les valeurs calculées dans le tableau V, à une durée de garde de 6 ans en cuve de 50 hl, de 10 ans en cuve de 200 hl et de plus de 20 ans en cuve de 4000 hl. Cette correspondance n'a bien entendu qu'une valeur indicative, nous avons vu précédemment que la corrosion de l'acier inoxydable n'est pas un phénomène simple et qu'elle n'est pas rigoureusement proportionnelle au temps de contact.

TABLEAU V

Rapport surface/volume pour des cuves cylindriques de différentes capacités

Capacité (en hl)	Diamètre (en m)	Hauteur (en m)	Surface totale (en m^2)	Surface (en dm^2) au contact de 1 litre de vin
50	1,8	2,0	16,3	0,32
100	2,1	3,0	25,8	0,26
200	2,7	3,5	41,1	0,20
500	3,8	4,5	76,0	0,15
1000	4,5	6,0	116,7	0,12
4000	7,0	10,0	299,8	0,75

TABLEAU VI

Variations de poids des lamelles des différents aciers inoxydables suivant les conditions de l'expérimentation.

(en milligrammes)

	Z 8 CNDT 17-12	Z 6 CN 18-09	Z 8 CD 17-01	Z 6 CND 17-11
— **Lamelles totalement immergées**				
vin rouge, SO_2 libre 25 mg/l..	— 0,6	— 0,7	— 0,9	— 1,6
vin rouge, SO_2 libre 75 mg/l..	— 1,3	— 0,6	— 1,4	— 2,6
vin blanc, SO_2 libre 40 mg/l..	— 2,3	— 1,2	— 0,9	— 1,0
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l..	— 0,5	— 0,5	— 0,5	— 0,7
— **Lamelles partiellement immergées**				
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l..	— 0,8	— 1,3	— 13,9	— 2,0

On a déterminé les variations de poids des lamelles (tableau VI). Lorsqu'elles sont totalement immergées, quelles que soient la teneur en anhydride sulfureux libre et la nuance, les variations de poids sont très faibles, de l'ordre de 0,5 à 2,6 mg et correspondent à des corrosions négligeables.

Avec les lamelles partiellement immergées et pour les nuances Z 8 CNDT 17-12, Z 6 CN 18-09 et Z 6 CND 17-11, les variations de poids sont faibles, 0,8 à 2,0 mg et du même ordre que celles observées avec les lamelles totalement immergées. Par contre, la lamelle de la nuance Z 8 CD 17-01 a perdu 13,9 mg.

Dans le cas où les lamelles sont totalement immergées, l'observation visuelle n'a pas montré de différences entre les nuances. Par contre, lorsque les lamelles sont partiellement immergées, les nuances Z 6 CN 18-09 et Z 6 CND 17-11 ont présenté des taches dans la partie immergée et des piqûres dans la partie non en contact avec le vin ; la nuance Z 8 CD 17-01 était très attaquée principalement hors de la phase liquide. Seule la nuance Z 8 CNDT 17-12 n'a pas présenté de traces d'attaque.

Les résultats d'augmentation des teneurs en fer, chrome et nickel sont rassemblés dans les tableaux VII, VIII et IX. L'augmentation de la teneur en fer est plus importante pour le vin blanc que pour le vin rouge. Elle l'est d'autant plus que la teneur en anhydride sulfureux libre est plus élevée. Lorsque les lamelles sont entièrement au contact du vin, tous les aciers inoxydables se comportent de la même façon. Par contre, lorsque les lamelles sont partiellement immergées, la nuance sans nickel Z 8 CD 17-01 cède beaucoup de fer.

TABLEAU VII

Augmentation de la teneur en fer (teneurs en mg par litre)

	Z 6 CNDT 17-12	Z 6 CN 18-09	Z 8 CD 17-01	Z 8 CND 17-11
— **Lamelles totalement immergées**				
vin rouge, SO_2 libre 25 mg/l..	0	0	0	0.25
vin rouge, SO_2 libre 75 mg/l..	2,50	2,50	0,90	2,50
vin blanc, SO_2 libre 40 mg/l..	1,50	2,00	1,50	1,50
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l..	4,00	4,00	4,00	4,00
— **Lamelles partiellement immergées**				
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l..	3,75	3,00	30,25	6,25

Dans tous les cas on observe une légère augmentation de la teneur en chrome ; comme pour le fer, elle est plus forte pour le vin blanc et pour les vins plus sulfités. Cette augmentation est surtout importante lorsqu'une partie de la lamelle est en contact avec l'air ; la nuance qui cède alors le plus de chrome est Z 8 CD 17-01.

Il y a également presque toujours dissolution de nickel. C'est la nuance Z 6 CN 18-09 qui cède la plus faible quantité de nickel.

TABLEAU VIII

Augmentation de la teneur en chrome
(teneurs en mg par litre)

	Z 8 CNDT 17-12	Z 6 CN 18-09	Z 8 CD 17-01	Z 6 CND 17-11
Lamelles totalement immergées				
vin rouge, SO_2 libre 25 mg/l.....	0,027	0,039	0,027	0,027
vin rouge, SO_2 libre 75 mg/l.....	0,051	0.067	0,067	0,051
vin blanc, SO_2 libre 40 mg/l.....	0,036	0,068	0,068	0,052
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l.....	0,060	0,060	0,140	0,140
Lamelles partiellement immergées				
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l.....	0,144	0,436	5,136	0.115

TABLEAU IX

Augmentation de la teneur en nickel
(teneurs en mg par litre)

	Z 8 CNDT 17-12	Z 6 CN 18-09	Z 6 CND 17-11
Lamelles totalement immergées			
vin rouge, SO_2 libre 25 mg/l.....	0,312	0,048	0,144
vin rouge, SO_2 libre 75 mg/l.....	0,360	0,054	0,360
vin blanc, SO_2 libre 40 mg/l.....	0,600	0	0
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l.....	0,088	0	0,240
Lamelles partiellement immergées			
vin blanc, SO_2 libre 120 mg/l.....	0,240	0,200	0,312

Deuxième série d'essais.

Ils ont été conduits avec des lamelles de mêmes dimensions que dans le premier essai, mais dans les nuances suivantes : Z 6 CN 18-09, Z 10 CNT 18-11, Z 2 CN 18-10 et Z 8 CNDT 17-12. Elles sont placées dans des bocaux d'une capacité d'un litre, obturés par vissage. Les lamelles sont totalement immergées, pendant sept mois à 18° C, dans un vin blanc. On a fait varier l'anhydride sulfureux actif, c'est-à-dire la forme acide libre H_2SO_3, de 0,8 à 13,4 mg par litre en modifiant le pH et la teneur en anhydride sulfureux libre. L'analyse succinte de ce vin est la suivante :

Degré alcoolique	12° 0
Sucres réducteurs g/l	24,0
Acidité totale (g H_2SO_4/l)	5,1
pH	2,25 à 3,30
SO_2 libre (mg/l)	26 à 160
SO_2 actif (mg/l)	0,8 à 13,4
Fer (mg/l)	21
Chrome (mg/l)	0,100
Nickel (mg/l)	0,550

Les variations de poids données dans le tableau X, sont très faibles (0,3 à 2,5 mg pour des poids initiaux variant de 55 à 75 g) et toujours en diminution ; les dissolutions sont donc supérieures aux éventuelles augmentations de poids liées à des oxydations du fer. Il n'apparaît pas de différences significatives entre les quatre nuances essayées. L'essai ne démontre pas un rôle déterminant de la teneur en anhydride sulfureux actif. Ce corps ne joue donc pas de rôle dans la corrosion due au vin.

TABLEAU X

Pertes de poids des lamelles en fonction de la teneur en anhydride sulfureux actif
(Pertes en mg)

SO_2 actif mg/l	Z6 CN 18-09	Z10 CNT 18-11	Z2 CN 18-10	Z8 CNDT 17-12
0,8	0,7	1,2	1,4	0,9
1,1	0,9	1,3	1,6	0,7
1,7	1,4	1,3	0,7	1,0
3,0	0,8	1,1	1,3	1,0
4,8	1,0	2,3	1,7	1,8
6,7	0,9	1,1	2,6	0,3
9,3	0,9	1,1	1,5	1,5
13,4	0,7	1,3	1,5	1,3

Après sept mois d'immersion, on distingue cependant des taches brillantes ou ternes au niveau des soudures ou des tranches et parfois de petits points d'attaque. La nuance Z 6 CN 18-09 est nettement la moins attaquée. La nuance Z 8 CNDT 17-12 paraît à l'examen visuel la moins résistante quel que soit le pH ou la concentration en anhydride sulfureux actif.

On note un léger enrichissement en fer, inférieur à 1 mg par litre, identique pour toutes les nuances et dans toutes les conditions de l'essai

(tableau XI). Les teneurs en nickel augmentent avec Z 6 CN 18-09 jusqu'à 0,1 mg par litre (tableau XII). En moyenne, il apparaît que la nuance Z 8 CNDT 17-12 cède nettement moins de nickel que les autres nuances.

TABLEAU XI

Augmentation de la teneur en fer en fonction de la teneur en anhydride sulfureux actif

(Augmentation en mg par litre)

SO_2 actif	Z6 CN 18-09	Z10 CNT 18-11	Z2 CN 18-10	Z8 CNDT 17-12
0,8	0,6	0,7	0,6	0,6
1,1	0,7	0,7	0,6	0,5
1,7	0,5	0,6	0,6	0,5
3,0	0,6	0,6	0,7	0,6
4,8	0,5	0,5	0,5	0,5
6,7	0,5	0,5	0,8	0,4
9,3	0,7	0,6	0,7	1,0
13,4	0,6	0,6	0,6	1,2

TABLEAU XII

Augmentation de la teneur en nickel en fonction de la teneur en anhydride sulfureux actif

(Augmentation en mg par litre)

SO_2 actif	Z6 CN 18-09	Z10 CNT 18-11	Z2 CN 18-10	Z8 CNDT 17-12
0,8	0,052	0,048	0,104	0,068
1,1	0,048	0,056	0,028	0,012
1,7	0,012	0,096	0,115	0,012
3,0	0,114	0,036	0,155	0
4,8	0,136	0,028	0,025	0,016
6,7	0,140	0,088	0,064	0,016
9,3	0,042	0,088	0,100	0,013
13,4	0,048	0,048	0,024	0,016

Les variations de la teneur en chrome sont très faibles (tableau XIII). En faisant la somme des variations des teneurs en chrome et en nickel, métaux qui sont caractéristiques des aciers inoxydables, on peut apprécier la résistance des nuances essayées. La nuance Z 8 CNDT 17-12 est la plus résistante, ensuite dans l'ordre on peut classer Z 10 CNT 18-11, Z 6 CN 18-09 et Z 2 CN 18-10. Contrairement à certaines idées on constate que l'anhydride sulfureux n'est pas l'élément actif de la corrosion, toutefois en flacons pleins et acier immergé ; il en est différemment dans la partie vide des récipients.

ISVV

TABLEAU XIII

Evolution de la teneur en chrome en fonction de la teneur en anhydride sulfureux actif
(Modifications en mg par litre)

SO_2 actif	Z6 CN 18-09	Z10 CNT 18-11	Z2 CN 18-10	Z8 CNDT 17-12
0,8	+ 0,029	— 0,007	+ 0,019	+ 0,014
1,1	+ 0,008	— 0,023	— 0,007	+ 0,028
1,7	+ 0,008	— 0,023	+ 0,004	+ 0,042
3,0	+ 0,008	+ 0,007	+ 0,013	+ 0,028
4,8	+ 0,008	— 0,023	+ 0,013	+ 0,021
6,7	+ 0,015	— 0,007	+ 0,019	0
9,3	+ 0,022	+ 0,007	— 0,021	+ 0,016
13,4	+ 0,008	— 0,023	— 0,007	+ 0,014

TABLEAU XIV

Enrichissement en fer, nickel et chrome d'un vin en contact avec différents aciers inoxydables en immersion partielle.
(Augmentations en mg par litre)

SO_2 actif mg/l	Etat de l'acier	Enrichissement en :	Z6 CN 18-09	Z10 CNT 18-11	Z2 CN 18-10	Z8 CNDT 17-12
1,9	Neuf	Fer	0	0,4	2,2	1,8
		Nickel	0,090	1,090	0,140	0,090
		Chrome	0	1,260	0	0,090
	Usagé	Fer	0,4	0,9	2,7	1,4
		Nickel	0,190	0,940	0,090	0
		Chrome	0	1,360	0,030	0,080
7,3	Neuf	Fer	4,8	2,0	13,8	1,4
		Nickel	0,680	0,670	0,120	0,190
		Chrome	1,420	3,070	0,080	0,130
	Usagé	Fer	10,4	2,0	10,8	1,2
		Nickel	0,500	0,750	0,120	0,250
		Chrome	2,670	2,420	0,100	0,080

Troisième série d'essais

Les lamelles provenant de l'essai précédent, ainsi que des lamelles neuves, sont immergées à 60 p. 100 de leur surface pendant six semaines, dans un vin dont la composition est la suivante :

Degré alcoolique	11° 8
Sucres réducteurs	32,0
Acidité totale (g H_2SO_4/l)	4,9
pH	3,15
SO_2 libre (mg/l)	51 et 76
SO_2 actif (mg/l)	1,9 et 7,3
Fer (mg/l)	21
Chrome (mg/l)	0,100
Nickel (mg/l)	0,550

Dans ces conditions, pendant la conservation, il se produit une condensation sur la partie de la lamelle qui émerge du vin. C'est autour de ces condensations que l'on observe les premières attaques du métal qui se développent ensuite pour certaines nuances sur plusieurs cm^2. Les altérations visuelles sont beaucoup plus importantes que dans le deuxième essai. Sauf pour la nuance Z 8 CNDT 17-12 qui est la plus résistante, la corrosion apparente est pour les autres nuances d'autant plus importante que la teneur en anhydride sulfureux actif est plus élevée. Après la nuance Z 8 CNDT 17-12 on peut classer Z 10 CNT 18-11 et Z 6 CN 18-09 ; la moins résistante à ces piqûres étant la nuance Z 2 CN 18-10.

Les résultats concernant l'enrichissement en fer, nickel et chrome sont rassemblés dans le tableau XIV. Sauf pour la nuance Z 8 CNDT 17-12 qui cède peu de fer d'ailleurs, l'augmentation de la teneur en fer est plus élevée quand la teneur en anhydride sulfureux actif est importante. La dissolution du fer est maximum pour la nuance Z 2 CN 18-10. L'état de la lamelle à cause de son traitement antérieur, sauf dans le cas de Z 6 CN 18-09, n'a pas d'influence sur l'augmentation de la corrosion.

Avec tous les aciers, on observe une augmentation de la teneur des vins en nickel ; l'attaque est plus forte dans les vins contenant une teneur élevée en anhydride sulfureux actif. Les nuances Z 2 18-10 et Z 8 CNDT 17-12, cèdent peu de nickel, alors que Z 10 CNT 18-11 en libère beaucoup. Les quantités de chrome dissoutes sont relativement importantes lorsque la teneur en anhydride sulfureux est élevée, surtout pour la nuance Z 10 CNT 18-18. Par contre, les nuances Z 2 CN 18-10 et Z 8 CNDT 17-12 cèdent peu de chrome.

La somme des enrichissements en chrome et nickel montrent comme dans l'essai précédent le bon comportement des nuances Z 2 CN 18-10 et Z 8 CNDT 17-12, le mauvais comportement de la nuance Z 10 CNT 18-11 et l'influence défavorable d'un taux élevé d'anhydride sulfureux actif.

Quatrième série d'essais

Des lamelles d'acier inoxydable laminé à froid, de dimensions 180 × 16 × 2, soit d'une surface de 0,65 dm^2 et d'un poids de 32 g environ, sont placées dans des bouteilles d'une capacité de 375 ml. Les nuances essayées sont les suivantes : Z 8 CNDT 17-12, Z 6 CN 18-09 et les alliages sans nickel Z 6 CMD 17-4-1 et Z 8 CD 17-01. Les lamelles sont préparées comme dans les essais précédents avant d'être introduites dans les bouteilles. L'essai a été conduit avec un vin blanc dont l'analyse est la suivante :

Degré alcoolique	12° 0
Acidité totale (g H_2SO_4/l)	4,80
pH	3,16
SO_2 libre (mg/l)	25 et 100
Fer (mg/l)	9,5
Chrome (mg/l)	0,083
Nickel (mg/l)	0,240

L'essai comporte deux conditions : bouteilles emplies incomplètement avèc 300 ml de vin, de façon à ce que la lamelle ne soit pas totalement immergée dans le vin et bouteilles emplies complètement et lamelles immergées en totalité. Les bouteilles pleines sont bouchées de liège à la machine et conservées couchées. Les bouteilles en vidange sont, soit emplies d'azote, bouchées et conservées verticalement goulot vers le bas, soit munies d'un barboteur contenant une solution de bisulfite de sodium. Les bouteilles sont toutes conservées à la température ambiante pendant dix mois.

Dans les conditions de l'essai où la lamelle est immergée, la surface de métal au contact d'un litre de vin est de 2,16 dm^2. D'après les valeurs calculées dans le tableau I, cela correspondrait à une durée de conservation de 6 ans en cuve de 50 hl, de 10 ans en cuve de 200 hl et de plus de 20 ans en cuve de 4000 hl. Une dégustation attentive n'a pas permis de mettre en évidence des différences entre les vins conservés en présence des différents aciers inoxydables.

Dans tous les cas, on enregistre cependant une perte de poids des lamelles (tableau XV). Lorsqu'elles sont immergées ou que l'immersion est partielle mais que la conservation a lieu à l'air libre, cette perte est faible et du même ordre pour toutes les nuances. La perte de poids est plus élevée quand la teneur en anhydride sulfureux libre est plus importante. Dans le cas des lamelles partiellement immergées et conservées à

l'air, la perte de poids est très importante pour les nuances sans nickel ou sans molybdène ; seule la nuance Z 8 CNDT 17-12 résiste dans ces conditions.

TABLEAU XV

Pertes de poids des lamelles des différents aciers inoxydables
(en milligrammes)

	Z 8 CNDT 17-12	Z 6 CN 18-09	Z 6 CMD 17-4-1	Z 8 CD 17-01
Lamelles totalement immergées				
SO_2 libre 25 mg/l	1,3	1,3	0,1	1,1
SO_2 libre 100 mg/l	1,7	1,5	1,3	1,5
Lamelles partiellement immergées conservation sous azote				
SO_2 libre 25 mg/l	0,4	1,0	0,3	0,5
SO_2 libre 100 mg/l	1,1	0,8	0,7	1,5
Lamelles partiellement immergées conservation à l'air				
SO_2 libre 100 mg/l	2,1	47,3	68,1	66,7

Dans toutes les conditions de l'essai, seul ce dernier alliage ne présente pas de trace d'attaque. On observe seulement une marque à la séparation des deux phases, lorsque la lamelle est partiellement immergée et que la conservation a lieu à l'air. Les alliages Z 6 CN 18-09 et Z 8 CD 17-01 se comportent d'une façon identique. La nuance Z 6 CMD 17-4-1 est la moins résistante, mais elle n'est pas attaquée si elle est immergée. Dans les autres cas on observe de nombreux points de piqûres et des taches brunes.

Les résultats d'enrichissement en métaux sont rassemblés dans le tableau XVI. Dans les cas où les lamelles sont immergées ou lorsqu'elles sont à l'abri de l'oxygène de l'air, la dissolution du fer est sensiblement la même pour toutes les nuances et reste relativement faible. Par ailleurs, dans le cas où les lamelles partiellement immergées sont au contact de l'air, la plupart des alliages et principalement la nuance Z 6 CMD 17-4-1 cèdent beaucoup de fer. Les nuances Z 8 CD 17-01 et Z 6 CN 18-09 se comportent de façon semblable ; seule la nuance Z 8 CNDT 17-12 est peu attaquée.

TABLEAU XVI

Enrichissement en fer, chrome et nickel d'un vin en contact avec différentes nuances d'acier inoxydable.
(Augmentations en mg par litre)

	Fer	Chrome	Nickel
Lamelle immergée, SO_2 libre 25 mg par litre.			
Z8 CNDT 17-12	0,5	0,010	0,040
Z6 CN 18-09	0,5	0,012	0,280
Z6 CMD 17-4-1	0,5	0,022	—
Z8 CD 17-01	0,5	0,018	—
Lamelle immergée, SO_2 libre 100 mg par litre.			
Z8 CNDT 17-12	0,5	0,010	0,048
Z6 CN 18-09	0,5	0,060	0,184
Z6 CMD 17-4-1	0,5	0,054	—
Z8 CD 17-01	0,5	0,010	—
Lamelle partiellement immergée, conservation sous azote, SO_2 libre 25 mg par litre.			
Z8 CNDT 17-12	0,5	0,012	0,072
Z6 CN 18-09	0,5	0,022	0,360
Z6 CMD 17-4-1	0,5	0,012	—
Z8 CD 17-01	0,5	0,020	—
Lamelle partiellement immergée, conservation sous azote, SO_2 libre 100 mg par litre.			
Z8 CNDT 17-12	0,5	0,021	0,060
Z6 CN 18-09	0,7	0,038	0,440
Z6 CMD 17-4-1	0,7	0,028	—
Z8 CD 17-01	0,7	0,028	—
Lamelle partiellement immergée, conservation à l'air, SO_2 libre 100 mg par litre.			
Z8 CNDT 17-12	2,5	0,140	0,068
Z6 CN 18-09	19,3	1,700	5,620
Z6 CMD 17-4-1	31,3	5,640	—
Z8 CD 17-01	17,3	2,680	—

Avec tous les aciers, on observe une augmentation de la teneur du vin en chrome. Elle est plus importante lorsque la teneur en anhydride sulfureux libre est plus élevée, et qu'une partie de la lamelle est en contact avec l'air. On classe les nuances dans l'ordre suivant, de résistances décroissantes : Z 8 CTDN 17-12 et Z 6 CN 18-09, Z 8 CD 17-01 et Z 6 CMD 17-4-1 ; pour cette dernière nuance, l'augmentation de la teneur en chrome est élevée.

En ce qui concerne le nickel, on observe pour la nuance Z 8 CNDT 17-12 un enrichissement seulement léger. La nuance Z 6 CN 18-09 cède beaucoup plus de nickel que la nuance Z 8 CNDT 17-12, surtout lorsque la lamelle est exposée à l'air.

Les conclusions technologiques que l'on peut tirer de ces différents essais, qui ont une grande importance pratique, sont reprises au chapitre des conclusions générales.

IV. MISE EN ŒUVRE DES ACIERS INOXYDABLES

— 1° Etat de surface

L'état de surface joue un rôle très important dans la tenue de l'acier inoxydable dans les industries alimentaires : un meilleur état de surface, améliore la résistance à la corrosion, diminue le dépôt de tartre, facilite les opérations de nettoyage et l'enlèvement des produits déposés ; en outre, à l'extérieur des bâtiments, les eaux de condensation s'écoulent plus facilement. Le tableau XVII, donne la correspondance entre les différents états de surface utilisés par les pays producteurs d'aciers inoxydables.

TABLEAU XVII

Désignation des états de surface

Désignation française	Américaine (ASTM A.480)	Allemande
Laminé à chaud décapé	1	II A
Laminé à froid mat	2 D	III B
Laminé à froid glacé	2 B	III C
Laminé à froid recuit brillant	B A	III D
Poli (grain à préciser)	3 à 7	IV (grain à préciser)
Poli miroir	8	V

FETTER (1968) a étudié à l'Institut de Geisenheim (Allemagne) l'influence de l'état de surface, en immergeant des éprouvettes dans du vin en fermentation, jusqu'au premier soutirage. L'acidité initiale du moût était de 19 g par litre (en acide tartrique) et a été abaissée en cours de fermentation par neutralisation au carbonate de chaux à 10 g par litre (en acide tartrique). Il conclut que le nettoyage est bon avec l'état de surface IV (poli grain 180) et satisfaisant avec le III C (laminé à froid glacé), mais mauvais avec le II A (laminé à chaud).

En fait, tout polissage, autre que le poli miroir augmente la surface de métal en contact avec le fluide, à cause des fines rayures du métal, sources de rétention des produits. Cette opération mécanique introduit une majoration de prix de revient sans apporter en contre partie d'amélioration suffisante à la tenue du matériau en exploitation comparée à l'état de surface « laminée à froid glacé ».

Les chaudronniers utilisent généralement pour la fabrication des cuves de fermentation et de stockage les tôles obtenues par laminage à froid sur train continu Sendzimir, recuites et décapées, ayant subi un glaçage à froid final (skin pass). De telles installations ont été montées il y a plus de 15 ans et donnent toute satisfaction en exploitation.

Les moyens de production actuels des aciéries ne permettent pas d'obtenir avec ce cycle de fabrication des tôles d'épaisseur supérieure à 5 mm et de largeur plus grande que 1500 mm. Au delà, il est nécessaire de partir de tôles laminées feuille à feuille, ce qui donne un état de surface moins fin et moins régulier que le précédent. Une autre solution onéreuse consisterait à partir de tôles de grandes dimensions laminées à chaud et polies.

Les cordons de soudure intérieurs doivent être meulés et polis de façon à éliminer toute trace de l'oxyde venant de l'opération de soudage et toute surépaisseur qui faciliterait l'accrochage du dépôt de tartre et la rétention de goutelettes.

Les études entreprises par RIDENOUR et ARMBRUSTER (1953) à l'Université de Michigan ont montré que l'acier inoxydable à l'état de surface 2 B (laminé à froid glacé) permet d'obtenir une décontamination microbiologique de même ordre qu'avec le verre et la porcelaine, et par là même présente une plus grande sécurité d'emploi que l'aluminium et les matières plastiques (fig. 5).

Les métallurgistes mettent à la disposition de la clientèle qui le désire des tôles laminées à froid et prépolies, pouvant être protégées par un

revêtement qui évite des rayures et arrachements lors des manutentions, conserve la surface au cours des opérations de conformation et protège lors du stockage et du transport. Mais ces revêtements sont sujets au vieillissement par les rayons ultra-violets et leur utilisation est limitée dans le temps.

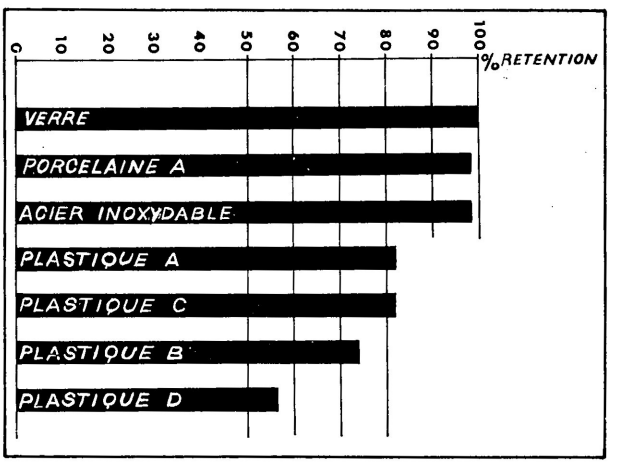

Fig. 5. — Pourcentage de rétention des souillures organiques selon le matériau.

— 2° Règles à respecter en chaudronnerie

Nous ne rappelons ici que quelques principes essentiels à respecter pour que l'acier inoxydable donne toute satisfaction en exploitation.

Dessin des appareils. Le tracé devra être aussi simple que possible. Il il y a risque de stagnation de fluide et de pollution dans ces anfractuosités difficilement nettoyables et désinfectables. Il faut chercher à avoir une harmonie de matériaux utilisés, par exemple ne pas assembler acier inoxydable et acier ordinaire en contact avec le vin.

Formage. Les opérations de formage (repoussage ou emboutissage des fonds, roulage, pliage, fluotournage) se font à froid vu les épaisseurs mises en œuvre. Les pièces doivent être chaudronnées avec des appareillages servant uniquement à l'acier inoxydable. Dans le cas contraire, il y a risque d'incruster dans le métal des particules ferreuses qui serviront de germes à des corrosions localisées. Un traitement de décontamination à l'acide nitrique les éliminera.

Soudage. Nous nous limiterons au seul cas des aciers austénitiques qui se soudent très facilement sans préchauffage, sans précautions de refroidissement et sans traitement thermique ultérieur.

Etant donné que les tôles utilisées sont de faible épaisseur, les procédés de soudage les plus couramment utilisés sont : à l'électrode enrobée (e ⩾ 2) ou sous argon procédé TIG (Tungstène Inert Gas) qui donne un cordon lisse et compact avec ou sans métal d'apport.

Le procédé MIG sous argon (Métal Inert Gas) convient plus spécialement pour les tôles dont l'épaisseur est supérieure à 5 mm.

Nous déconseillons la soudure au chalumeau qui recarbure le métal. Dans tous les cas, les cordons de soudure intérieurs devront être meulés et polis de façon à éliminer toute trace de l'oxyde venant de l'opération de soudage.

V. LES AVANTAGES DE L'ACIER INOXYDABLE DANS LES INSTALLATIONS VINICOLES

Dans quelle mesure et de quelle façon l'emploi d'une cuve en acier inoxydable permet-il une amélioration de la qualité du vin ?

A cette question, il serait peut-être trop facile de répondre que l'acier inoxydable est supérieur aux autres matériaux de construction par son étonnante résistance à la corrosion. Mais les résines synthétiques, le verre, les émaux ont également une résistance remarquable à la corrosion.

La supériorité de l'acier inoxydable sur les matériaux concurrents vient du fait qu'il est le seul à offrir l'ensemble des avantages que nous énumérons ci-dessous.

Neutralité chimique. L'acier inoxydable est absolument neutre. Il ne modifie pas le pH du vin, ne lui confère aucun goût métallique, ne provoque pas de « casse » et ne gêne aucunement les phénomènes biochimiques de fermentation. Ainsi que nous l'avons dit précédemment la couche passive qui se forme à la surface du métal se reconstitue d'elle-même. Pas de risque de mauvaise application de la protection, ni de risque d'écaillage ou de fendillement qui peuvent amener une perte de vin par prolifération de bactéries dans les fissures.

Neutralité biologique. L'acier inoxydable est parfaitement adapté aux techniques, usuelles en œnologie, de nettoyage et de stérilisation. Il offre le maximum de garantie au point de vue hygiénique parce qu'il permet d'utiliser les solutions chimiques pour la stérilisation.

Facilité d'exploitation. L'acier inoxydable est d'un nettoyage facile. Le tartre adhère mal sur la surface lisse du métal et un simple brossage suffit en général pour l'éliminer. Les détersifs et désinfectants utilisés pour détruire les germes et bactéries et pour stériliser les cuves, n'altèrent pas la surface du métal. Tous les produits de nettoyage peuvent être utilisés à la seule condition d'être soigneusement éliminés par rinçage.

Il est possible d'utiliser indifféremment le même récipient pour la conservation du vin rouge et du vin blanc parce que la surface de l'acier inoxydable ne retient pas, après lavage, les matières colorantes.

Matériau résistant. L'acier inoxydable est un matériau massif, dénué de toute fragilité donc parfaitement insensible aux chocs et aux variations de température et de pression. Il ne nécessite pas de réfection après un certain temps de service et ne peut être fissuré comme c'est souvent le cas avec les matériaux revêtus, car le principe même de recouvrir un métal dilatable par une matière qui ne l'est pas, entraîne ce risque de fissurations accidentelles que l'on parvient de plus en plus souvent à réparer sur place, mais qui font passer du fer dans les jus acides.

Les caractéristiques mécaniques élevées de l'acier inoxydable, qui ne varient pas avec le temps, permettent de réduire l'épaisseur des parois et de construire des appareils plus légers et moins encombrants, ce qui autorise dans les constructions des charpentes et des fondations moins importantes.

Il n'y a pas non plus altération physique de ces caractéristiques, de vieillissement dans le temps ; il n'existe pas de cause de casse prématurée en service.

L'acier inoxydable est un matériau étanche. Il n'y a pas lieu de craindre d'entrées d'air entre les différents grains qui le constituent comme pour les matériaux constitués de structures mixtes, entrées d'air qui peuvent provoquer une oxydation.

Facilité de mise en œuvre. Du fait des facilités de conformation et de soudage avec ou sans métal d'apport, sans traitement thermique ultérieur, il est possible de réaliser des appareils et des réservoirs de toutes dimensions et, en particulier, de très grande capacité. Des cuves de plusieurs milliers d'hectolitres sont en service depuis plusieurs années. Une cuve de 10.750 hl a été mise en service à Vergèze aux vendanges 1969.

Il faut noter aussi la facilité avec laquelle une cuve en acier inoxydable massif peut subir sur place des aménagements : par exemple ajouter un « piquage » c'est-à-dire raccorder par soudage une tuyauterie, modifier les réseaux de distribution d'un chai ou d'une usine alimentaire.

Il est possible d'allonger des cuves horizontales, ou d'ajouter des viroles à la partie inférieure des cuves verticales. Nous citerons, par exemple, la cave coopérative de Castelnau de Guers qui a fait modifier ses deux cuves en surélevant les viroles pour porter leur capacité de 3.000 à 5.000 hl. Cela montre que l'acier inoxydable se travaille aussi bien en atelier que sur le chantier.

Bonne conductivité thermique. Le coefficient d'échange thermique de l'acier inoxydable est meilleur que celui de nombreux matériaux concurrents composites, du fait de la faible épaisseur des parois, et de l'absence de revêtements internes et externes. Cet avantage est utilisé pour régler la température de la fermentation par simple arrosage et ruissellement sur les parois.

Résistance atmosphérique. Etant inoxydable dans la masse, l'acier inoxydable résiste de la même façon à la corrosion extérieure, ce qui permet d'ailleurs son emploi pour les stockages en plein air, solution adoptée de plus en plus dans les installations nouvelles, généralement avec cuves horizontales superposées ou avec des cuves verticales de grande capacité. Il y a peu de travaux d'entretien et pas de peinture extérieure en dehors des atmosphères marines.

Economies d'exploitation et amortissement. Il est souvent objecté que les cuves en acier inoxydable sont plus chères que celles réalisées avec certains autres matériaux. En fait, le prix d'achat du matériel ne constitue que l'un des éléments du prix d'ensemble du choix du matériau.

L'acier inoxydable apporte incontestablement une économie en exploitation car il donne toute sécurité d'emploi ; c'est un matériau qui ne vieillit pas et ne présente pas de risques de fendillement ou d'écaillage, source de contamination et de pertes de récolte par pollution des vins. Les dépenses d'entretien sont réduites au minimum.

D'autre part, on peut prendre pour les appareils en acier inoxydable une durée d'amortissement d'au moins vingt ans, étant donné le service presque illimité de ce matériau, à condition que soient respectées les prescriptions visant sa bonne utilisation et son nettoyage périodique.

Les cuves en acier inoxydable sont en général démontables et réutilisables lors des aménagements des chais ou d'un déplacement de la cave. Dans le même ordre d'idées, une cuve en acier inoxydable qui ne répond plus aux besoins de sa première destination sera le plus souvent récupérée pour une autre application.

Alors qu'après dix ans de services les appareils exécutés en tout autre matériau ne représentent qu'une faible portion de leur valeur initiale, les cuves en acier inoxydable conservent pratiquement leur valeur réévaluée au cours du jour, même si leur amortissement est total, ce qui est important pour la revente.

VI. **CONCLUSIONS**

Nous tirerons de ces travaux les conclusions œnologiques qui s'imposent. Les nombreux essais qui ont été effectués montrent que lorsque l'acier inoxydable est au contact du vin et à l'abri de l'oxygène de l'air, cas représenté dans la pratique par la cuve pleine, il n'y a pas de corrosion appréciable même pour des délais très prolongés. D'autre part toutes les nuances d'aciers inoxydables se comportent dans ce cas identiquement. Toujours dans le même cas, une teneur élevée du vin en anhydride sulfureux libre augmente légèrement l'enrichissement en nickel et en chrome, mais ces enrichissements restent négligeables dans les conditions de la pratique.

Par contre, si l'acier inoxydable se trouve au contact de l'air et des vapeurs et condensations émanant du vin, comme c'est le cas avec les cuves incomplètement pleines, tous les alliages sans nickel ou sans molybdène sont rapidement attaqués et présentent des taches et des piqûres, en même temps que le vin s'enrichit en métaux. Le phénomène est plus accusé lorsque la teneur en anhydride sulfureux libre est plus forte.

Pour le stockage en cuves pleines des vins rouges et pour celui des vins blancs de courte durée, pour les cuves de vinification, les citernes de transport, des alliages d'acier inoxydable sans molybdène peuvent être utilisées.

Par contre, pour la conservation des vins blancs sulfités en cuves incomplètement pleines, donc avec risques de condensation riches en anhydride sulfureux, seuls les alliages contenant du molybdène sont suffisamment résistants (ex : Z 8 CNDT 17-12). Les phénomènes de corrosion lors de la conservation en vidange sont atténués par l'emploi d'une

atmosphère inerte ; des nuances moins résistantes, et donc moins chères, sont alors utilisables.

Pour diminuer le coût de ces cuves, il serait possible de réaliser les cuves de stockage en deux nuances : la partie inférieure serait en acier inoxydable sans molybdène et la virole supérieure ainsi que la cheminée en acier inoxydable très résistant à la corrosion, comme par exemple l'acier Z 8 CNDT 17-12. Des cuves auraient été réalisées selon cette formule en Italie.

On peut donc dire que lorsqu'on adapte bien la qualité de l'acier inoxydable au cas pratique à résoudre, son utilisation dans l'industrie vinicole donne toute garantie dans la tenue en service, apporte une facilité d'exploitation et un moindre coût d'entretien.

Le coût d'achat plus élevé du matériel en acier inoxydable est largement compensé par tous les avantages précités, et c'est pour cette raison qu'il s'utilise de plus en plus dans les industries vinicoles.

Les progrès techniques apportés dans la construction des appareils chaudronnés, dans l'élaboration et la mise en œuvre du matériel ont amené une réduction du coût de fabrication. Il est toutefois regrettable qu'en dépit des efforts des chaudronniers il n'y ait pas de standardisation pour les cuves, ce qui permettrait une production relativement en série et par suite un abaissement du prix de revient, rendant ainsi les prix des cuves en acier inoxydable encore plus compétitifs.

Manuscrit reçu le 8 Mars 1972.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CONNOLLY B.J., 1970. The use of stainless steel and nickel alloys to combat corrosion in the brewing, dairy, wine and food industries, **Br. Corros. Journ., 5,** 209-216.

CONNOLLY B.J., 1971. Stahl für Behälter, **Schw. Zeits. Obst. u. Weinbau, 107,** n° 22, 689.

DAEPP H.U. et VERDE C., 1970. Uber den Einfluss von Wein und dessen Gehalt an freier schwefliger Säure auf rostfreie Chrom. Nickel Stähle, **Schw. Zeits. Obst. Weinbau, 106,** n° 23, 545-554.

DI CAPRIO G., RONCAGLIOLI B. et VISCOVI M., 1970. Aspetti sanitari, tecnici e normativi riguardanti gli acciai inossidabili. **Soc. Italiane di Scienza dell'Alimentazione,** Rome.

ESCHNAUER H., 1964. Verhalten von Nickel und Nickelhaltigen Werkstoffen gegenüber Wein, **Weinberg und Keller, 11**, 35-44.

FETTER K., 1968. Edelstähle in der Kellerwirtschaft, **Weinberg und Keller, 15,** 189-203.

GEOFFROY P. et PERRIN J., 1968. Les aciers inoxydables, leur utilisation en œnologie. **Le vigneron champenois, 7-8,** 258-273.

HENRY P., 1970. L'acier inoxydable dans l'industrie vinicole. **Aciers spéciaux.** N° 14.

RIDENOUR G.M. et ARMBRUSTER E.H., 1953. Bacterial cleanability of various types of eatig surfaces. **American Journal of Public Heath, 2,** 138-149.

SUDARIO E., 1969. Alcune esperienze di impiego dell'acciaio inossidabile a contatto col vino. **Giornata dell Enotecnico,** Milan.