



**UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU**  
Unité de Formation et de Recherche en  
Sciences Exactes et Appliquées

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU**  
(Option : chimie des matériaux)

par

Tambi RAMDE

**ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION AQUEUSE  
DES ALLIAGES D'ALUMINIUM RECYCLES DANS L'ARTISANAT  
POUR LA CONFECTION DE MARMITES**

*Soutenue le 26 Mai 2009 devant la commission d'examen :*

M. Boukari Jean LEGMA  
M. Gbandi DJANEYE-BOUNDJOU  
Mme Florence VACANDIO  
M. Raguilnaba OUEDRAOGO  
M. Lucien BONOU

Professeur ; UO : Président  
Maître de Conférences ; UL (Lomé)  
Maître de Conférences ; UP (Aix-Marseille I)  
Maître de Conférences ; UO  
Maître de Conférences ; UO

## Remerciements

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie (LCPE) de l'Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées (UFR/SEA) de l'université de Ouagadougou dirigé par Monsieur Boukari Jean LEGMA.*

*Je remercie le Professeur Boukari Jean LEGMA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et accepter de présider le jury de ma soutenance. Je remercie également Monsieur Harouna TRAORE, Professeur à la retraite pour tous ses bons conseils et ses indications avisés dans la réalisation de mon travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à la Coopération Universitaire Institutionnelle Francophone de Belgique (CUIF) pour les soutiens financiers et logistiques dont j'ai bénéficiés et sans lesquels il m'aurait été difficile de réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Gbandi DJANAYE (Maître de conférences à l'Université de Lomé), Monsieur Raguilnaba OUEDRAOGO (Maître de conférences à l'Université de Ouagadougou), pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Madame Florence VACANDIO, Maître de conférences à l'Université de Provence (Aix-Marseille I) a bien voulu consacré du temps pour examiner et juger ce mémoire en qualité de rapporteur. Je suis honoré et lui exprime toute ma gratitude.*

*Je voudrais exprimer ma chaleureuse reconnaissance à Monsieur Lucien BONOU, Maître de conférences, directeur de cette thèse, qui n'a ménagé aucun effort pour me permettre d'avoir de bonnes conditions de travail. Il a suivi sans relâche mes travaux, a su me communiquer rigueur et exigence dans le travail de recherche et m'a soutenu dans les difficultés que j'ai rencontrées. Qu'il trouve à travers ses lignes l'expression de ma profonde gratitude.*

*J'ai été aussi très sensible à la disponibilité, aux conseils et à l'assistance de Monsieur B. GUEL qui, en aîné très avisé, a inculqué à l'ensemble des doctorants du LCPE une rigueur dans la gestion et l'entretien des divers équipements.*

*Je ne saurais oublier Souleymane KOLOGO qui est mon prédécesseur au LCPE. Il m'a beaucoup soutenu moralement et malgré la distance qui nous sépare aujourd'hui, il a suivi de très près l'évolution de mon travail. Je suis profondément marqué par ses qualités humaines et son parcours de combattant.*

*J'ai pu travailler sans grandes difficultés au LCPE sans doute à cause du climat favorable, agrémenté de respect et d'assistance mutuels qui ont prévalu entre les doctorants. Que Moussa, Jacques et Ahmed trouvent ici mes remerciements pour la franche collaboration durant toutes ces années ainsi que mes encouragements pour la finition ou la poursuite de leurs thèses respectives.*

*Mon travail de thèse, je le dois aussi à de nombreuses personnes ; à des camarades et amis qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de m'aider à surmonter les différents obstacles sur le chemin. Je les sais nombreux ceux qui attendaient les résultats de ces années de travail. Je ne peux les citer tous nommément, mais avec l'espoir qu'ils se reconnaîtront, je leur adresse mes sincères remerciements pour l'intérêt manifesté à mon égard.*

*Sans être exhaustif, je citerai particulièrement des camarades et amis qui me sont chers et qui m'ont beaucoup soutenu dans mes choix et dans mon travail : Mohamed, Bertrand, Ouya, Kétibzissin, Sylvestre, Ernest... Je n'ai jamais douté de leur solidarité, je l'ai surtout vécue en diverses occasions. Qu'ils veuillent accepter en ces quelques lignes mes sincères remerciements.*

*A mes parents à qui je dois tout, mes frères et sœurs, qui, même sans l'avoir forcément exprimé, se sont un peu inquiété de mon choix de faire de longues études, je leur dis merci pour leur patience et les sacrifices consentis à mon égard.*

*Enfin, je pense très fort à celle qui, depuis peu, me tient compagnie, m'a soutenu et qui m'a encouragé : merci pour tout Delphine. Je pense aussi à ta famille qui me reçoit toujours très gentiment.*

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la composition chimique, la microstructure et le comportement à la corrosion aqueuse de quelques alliages d'aluminium recyclés dans l'artisanat. Pour ce faire, cinq types d'échantillons ont été confectionnés suivant une méthodologie artisanale dans trois ateliers à partir du matériau brut de recyclage servant à la fabrication des ustensiles de cuisine.

La morphologie de la surface des échantillons a pu être décrite à partir des observations au microscope métallographique. Il apparaît que leurs surfaces présentent une grande rugosité directement liée aux irrégularités des parois des moules utilisés pour la mise en forme. Elles présentent en outre des micropores peu profonds.

La spectrométrie d'émission par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) a permis d'analyser la composition chimique des alliages. Cette analyse a montré que les échantillons prélevés ont une composition assez variée en fer, cuivre, zinc, étain, manganèse... mais que la teneur en aluminium était comprise entre 87 et 98%. Ces teneurs sont inférieures à la norme recommandée dans les pays européens (99%) pour les objets en aluminium ou en alliages d'aluminium destinés au conditionnement des aliments.

La diffraction de rayons X a permis d'identifier des phases cristallines dans les matériaux étudiés. L'aluminium a toujours été identifié comme phase principale ; mais d'autres phases secondaires dont la nature varie suivant l'atelier de fabrication ont été mises en évidence. Il s'agit de la greenalite ( $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) du silicium (Si) et une phase du type  $\text{CuAl}_2$ .

Les tests de corrosion ont porté sur les mesures de pertes de masse et des mesures classiques en courant continu et alternatif. L'application de toutes ces méthodes a permis de comprendre que la résistance à la corrosion des échantillons était proportionnelle à la teneur en aluminium. Il existe, par effet d'accumulation, des risques potentiels sur la santé humaine pour ce qui concerne l'utilisation des marmites de cuisson de fabrication artisanale.

# **SOMMAIRE**

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	<b>1</b>
---	----------

<b><u>Première Partie : Revue bibliographique</u></b> .....	<b>6</b>
---	----------

<b>Chapitre I : Généralités sur l'aluminium et ses alliages. Comportement à la corrosion</b> .....	<b>7</b>
--	----------

I. Introduction.....	8
----------------------	---

II. Les alliages d'aluminium .....	9
------------------------------------	---

III. L'aluminium et les phénomènes de corrosion.....	11
--	----

III.1 Généralités.....	11
------------------------	----

III.2 Comportement à la corrosion de l'aluminium pur.....	13
---	----

III.3 comportement à la corrosion des alliages d'aluminium.....	15
---	----

III.3.1 Influence des éléments d'addition.....	15
--	----

III.3.2 Microstructure des alliages d'aluminium.....	16
--	----

III.3.3 Réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses.....	18
--	----

III.3.4 Les différentes formes de corrosion des alliages d'aluminium.....	19
---	----

IV. conclusion.....	22
---------------------	----

<b>Chapitre II : Utilisations domestiques des alliages d'aluminium et compatibilité</b>	
---	--

<b>alimentaire</b> .....	<b>23</b>
--------------------------	-----------

I. Introduction.....	24
----------------------	----

II. Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agro-alimentation.....	25
--	----

II.1 Alliages d'aluminium utilisés en agro- alimentaire.....	25
--	----

II.2 Classification des alliages d'aluminium en fonction de leur utilisation.....	25
---	----

II.3 Casseroles et assimilés.....	25
-----------------------------------	----

II.4 Emballage et film d'aluminium.....	25
---	----

II.5 Ustensiles de cuisines en aluminium fabriqués dans l'artisanat.....	27
--	----

III. Toxicité des métaux.....	28
-------------------------------	----

III.1 Généralités.....	28
------------------------	----

III.2 Toxicité de l'aluminium.....	29
------------------------------------	----

III.3 Toxicité des métaux lourds.....	29
---------------------------------------	----

III.4 Toxicité d'autres métaux.....	30
-------------------------------------	----

IV. Conclusion.....	30
---------------------	----

<b>Chapitre III : Techniques de recyclage de l'aluminium dans l'artisanat.....</b>	<b>31</b>
I. Introduction.....	32
II. Technique de fabrication des marmites.....	32
III. Insuffisances et limites du recyclage artisanal.....	34

**Deuxième partie : Résultats de la thèse.....** **36**

<b>Chapitre IV : Caractérisation des matériaux d'étude.....</b>	<b>37</b>
I. Introduction.....	38
II. Présentation des matériaux.....	38
III. Caractérisation des alliages synthétisés.....	38
III.1 Aspect visuel.....	38
III.2 Observation microscopiques.....	39
IV. Analyse de la composition chimique.....	41
IV.1 Technique d'analyse ICP-OES.....	41
IV.2 Composition chimique de quelques alliages.....	42
IV.3 Teneurs en métaux lourds .....	43
V. Caractérisation des phases secondaires par diffraction de rayons X.....	44
V.1 Technique de caractérisation.....	44
V.2 Résultats et interprétations des spectres de RX.....	45
VI. Conclusion.....	48

**Chapitre V : Techniques expérimentales .....** **50**

I. Technique d'évaluation la corrosion par perte de masse.....	51
I.1 Introduction.....	51
I.2 Mise en œuvre expérimentale de la mesure de perte de masse.....	51
I.2.1 Les échantillons métalliques.....	51
I.2.2 Cellule d'essai.....	51
I.2.3 Procédure.....	53
II. Méthodes électrochimiques.....	53
II.1 Introduction.....	53
II.2 Appareillages.....	53
II.2.1 La cellule électrochimique.....	55

II.2.2	Acquisition et traitement informatique des données.....	56
II.3	Méthodes stationnaires (ou en courant continu) .....	56
II.3.1	Suivi de l'évolution du potentiel mixte.....	56
II.3.2	Tests de polarisation potentiodynamique.....	57
II.3.3	Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) au cours du temps.....	60
II.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	64
II.4.1	Définition et principes.....	64
II.4.2	Mise en œuvre.....	66
III.	Conclusion.....	66
 <b>Chapitre VI : Résultats des tests de corrosion.....</b>		<b>67</b>
I.	Résultats de mesure de perte de masse.....	68
I.1	Pertes de masse par nettoyage.....	68
I.2	Résultats des mesures de pertes de masse.....	68
I.3	Vitesse de corrosion.....	72
II.	Résultats des mesures électrochimiques.....	75
II.1	Essais dans la solution de $Na_2SO_4$ .....	76
II.1.1	Essai en courant continu.....	76
II.1.1.1	Suivi du potentiel libre.....	76
II.1.1.2	Courbes de polarisation potentiodynamique.....	77
II.1.2	Mesures d'impédance électrochimique.....	81
II.1.2.1	Interprétations des diagrammes d'impédance.....	81
II.1.2.2	Résultats des mesures d'impédance.....	84
II.1.2.3	Vitesse de corrosion.....	90
II.1.2.4	Evolution des courbes d'impédance en fonction de la durée d'immersion.....	91
II.1.2.5	Effet de la température.....	93
II.2	Essai en solution d'acides alimentaires.....	94
II.2.1	Essais en solution d'acide citrique.....	94
II.2.1.1	Polarisation potentiodynamique.....	94
II.2.1.2	Mesures d'impédance.....	96
II.2.2	Mesures dans la solution d'extrait d'oseille.....	97
II.2.2.1	Polarisation Potentiodynamique.....	97

*II.2.2.2 Mesures d'impédance*.....98

**Conclusion générale**.....100

**Références bibliographiques**.....103



# Introduction générale

L'aluminium (Al), découvert en 1825, est l'un des éléments métalliques le plus répandu. Sa production en tonnage ne représente cependant que 2 % environ de celle des aciers. Pourtant, ce métal (et ses alliages) arrive en seconde position lorsque l'on parle de l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. Les conductivités électrique et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$  en fait un matériau léger et de ce fait très intéressant, notamment pour des applications dans plusieurs domaines tels que le conditionnement alimentaire (emballage, canettes de boissons), le transport (automobile et aéronautique).

Au Burkina Faso, comme partout ailleurs en Afrique, l'artisanat met à profit la facilité de recyclage de l'aluminium dans la fabrication d'ustensiles de cuisine. La quasi-totalité des ménages burkinabé utilise des ustensiles en aluminium de fabrication artisanale pour la cuisson et la conservation des aliments. Ces marmites ont l'avantage d'être plus robustes que les casseroles de l'industrie moderne et se prêtent mieux à certains arts culinaires comme la préparation de la pâte de mil (couramment appelé to).



**a**



**b**

**Figure i.1 :** *Exemples d'utilisation culinaire de marmites en aluminium recyclé*

**a :** *utilisation de foyer amélioré*

**b :** *préparation de la pâte de mil*

Pour mieux percevoir le contexte économique et social des activités liées au recyclage de l'aluminium dans l'artisanat, nous allons présenter certains aspects de ce secteur d'activité au Burkina Faso. En ce qui concerne la fabrication des marmites en aluminium, les centres urbains et semi urbains possèdent des ateliers très simples dans lesquels on recycle les déchets d'aluminium. La matière première est essentiellement constituée de vieux déchets

d'aluminium (obsolete scrap) : ce sont des objets en fin de vie, contenant en plus de l'aluminium d'autres matériaux métalliques (**figure i.2**).



**Figure i.2** : Déchets d'objets en aluminium servant à la fabrication des marmites

a : carcasse de véhicule

b : tôle

c : bloc moteur

d : cylindre

L'approvisionnement en déchets d'aluminium se fait localement auprès des revendeurs d'objets usés (pièces de moto ou d'auto) ou auprès de collecteurs occasionnels (tubes, boîtes de conserve, cannettes...). Les tris sont essentiellement manuels et ils sont en général très sommaires. Pour ce qui est de la fusion des déchets, elle se fait de façon empirique dans un creuset réfractaire.

Ce secteur présente bien des intérêts et des opportunités considérables (économie de ressources, réduction des déchets dans l'environnement, création d'emploi). Mais les artisans ne disposent pas de moyen de contrôle de la température dont l'intérêt est la possibilité de contrôler l'homogénéité de la matière fondue.

En conséquence, la composition chimique de ces alliages recyclés est aléatoire et leur qualité est le plus souvent altérée par l'opération de recyclage. Par ailleurs, la destination

première de certains matériaux utilisés dans le recyclage n'est pas la cuisson ou le conditionnement des aliments. Ces matériaux ne sont pas exempts de métaux toxiques. Ces métaux, de part leurs propriétés chimiques, entrent dans la composition d'une grande variété de produits métallurgiques et de traitement de surface (galvanoplastie, peintures...).

Même à l'état de traces, les complexes ou les ions libres des métaux lourds ont un impact toxicologique sur la santé humaine du fait de la bioaccumulation de ces métaux dans des organes vitaux tels que le foie, les reins, la rate...

L'humidité, la haute température et la durée de stockage sont des facteurs qui favorisent la corrosion des matériaux métalliques au cours de laquelle une partie des éléments constitutifs du matériau corrodé passe dans le milieu aqueux environnant. Ainsi, les marmites développent au cours de leur utilisation des piqûres sur leurs parois internes qui montrent que le matériau constitutif est sensible à la corrosion localisée. En effet, il y a un risque de corrosion lorsque :

- l'on conserve longuement dans ces récipients des aliments acides. Pendant un long stockage à la chaleur humide, les matériaux en aluminium contenant les aliments ont tendance à se corroder, donc à libérer des oxydes d'aluminium qui comportent des impuretés toxiques et favorisent la contamination des aliments ;
- l'on utilise des marmites ou casseroles en aluminium pour des aliments de **grand feu** ou exigeant d'être longuement cuits.

Les récipients fabriqués dans l'artisanat à partir de déchets contenant des teneurs relativement importantes en métaux lourds peuvent constituer des risques potentiels de contamination des aliments en métaux toxiques.

Bon nombre d'alliages d'aluminium ont été largement étudiés. Cependant, aucune étude scientifique rigoureuse et exhaustive, tant sur la composition que sur les phases présentes dans les alliages recyclés dans l'artisanat n'a pas encore été abordée. Dans ce contexte, il nous a paru d'un grand intérêt social d'entreprendre une étude sur la composition chimique et structurale des alliages d'aluminium recyclés dans l'artisanat, de tester leur résistance à la corrosion par des méthodes électrochimiques. Cette étude permettra d'évaluer l'impact sur la santé humaine lié à l'utilisation des ustensiles à base de ces matériaux dans le domaine culinaire et d'ouvrir des voies de recherche à l'innovation et à la perfection du recyclage, en vue de l'amélioration des performances des produits et aussi l'amélioration du rendement lors de la fabrication.

Le travail présenté dans ce mémoire, mis à part l'introduction et la conclusion générale, comporte deux parties. La première partie est subdivisée en trois chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les alliages d'aluminium, leurs principales utilisations et les différentes formes de corrosion dont ils sont sensibles. Dans le chapitre II, nous présentons quelques utilisations domestiques de l'aluminium et la compatibilité alimentaire. Le chapitre III est un bref aperçu sur la technique de recyclage de l'aluminium et de fabrication des marmites.

La deuxième partie du mémoire comporte également trois chapitres. Le Chapitre IV est consacré à la caractérisation des matériaux étudiés. Leurs compositions chimiques, leurs microstructures ainsi que la microgéométrie de leurs surfaces y sont présentées. Le chapitre V présente les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion. Les dispositifs expérimentaux, les protocoles retenus pour l'enregistrement des courbes ainsi que les électrolytes utilisés y sont décrits. Les résultats des mesures de corrosion sont présentés dans le chapitre VI.

Première partie :  
Revue bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'aluminium et ses  
alliages. Comportements à la corrosion.

## I. Introduction

En raison de sa faible masse volumique et de sa bonne conductibilité thermique et de son prix modéré, l'aluminium représente un matériau de choix pour la fabrication des ustensiles de cuisine. Mais l'utilisation de l'aluminium pur est d'usage très limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres. Par exemple, pour l'aluminium à 99,5% [1-3] :

- la limite conventionnelle d'élasticité  $P_{p0.2} = 10 - 20 \text{ MPa}$  ;
- la résistance à la traction  $R_m = 70 - 80 \text{ MPa}$  ;
- le module d'élasticité  $E = (65 - 70) \times 10^3 \text{ MPa}$ .

Ainsi, bon nombre d'alliages d'aluminium ont été développés afin d'améliorer ses propriétés mécaniques ; le choix des éléments d'addition se fait dans le but d'obtenir une amélioration de certaines caractéristiques par rapports aux propriétés de l'aluminium pur. Il existe de nombreux domaines d'application de ces alliages et de nombreuses nuances ont été développées afin de satisfaire les caractéristiques requises. Néanmoins, la modification de la composition chimique d'un alliage dans le but d'améliorer une performance donnée s'accompagne souvent d'une chute en ce qui concerne une autre propriété. Les spécialistes du domaine adoptent alors un compromis : par exemple, entre de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion.

L'industrie moderne possède des techniques de pointe permettant d'élaborer des alliages de haute précision, pour des applications spécifiques. Les techniques de tri, la maîtrise de la composition chimique, la technologie de mise en forme permettent d'obtenir des matériaux plus résistants à la corrosion et de minimiser la contamination des aliments en éléments indésirables. Cependant, les traditions culinaires et le coût souvent exorbitant des articles de cuisine importés contraignent les peuples africains, particulièrement ceux des milieux ruraux, à se rabattre sur les articles de fabrication locale. La fabrication de marmites en aluminium, plus robustes que les casseroles de l'industrie moderne, est de nos jours un secteur d'activité très important dans le développement socio-économique dans bon nombre de pays africains. Le milieu artisanal, acteur de ce secteur d'activité, se contente de simples méthodes empiriques de recyclage des déchets d'aluminium. La composition chimique de l'aluminium recyclé dans l'artisanat est de ce fait aléatoire. Ainsi, certains matériaux employés dans la fabrication peuvent s'introduire dans nos aliments. Après un aperçu sur les différents types d'alliages d'aluminium et leur mécanisme de corrosion, il pourrait être utile de passer en revue la toxicité de certains éléments chimiques.



## II. Les alliages d'aluminium

Il existe de nos jours environ 400 alliages d'aluminium. Les différents alliages à base d'aluminium sont désignés par un nombre de quatre chiffres et sont classés en 8 séries en fonction des éléments d'alliages principaux (Tableau I.1) [1, 4-6].

**Tableau I.1 : Classement en série de l'Aluminium Association**

Séries	Alliages correspondants
1XXX	Aluminium pur (>99at%)
2XXX	Aluminium / Cuivre
3XXX	Aluminium / Manganèse
4XXX	Aluminium / Silicium
5XXX	Aluminium / Magnésium
6XXX	Aluminium / Magnésium / Silicium
7XXX	Aluminium / Zinc
8XXX	Autres alliages d'aluminium

Dans ce classement, le premier chiffre de 1 à 8 indique la famille d'alliage, il est déterminé par l'élément principal d'alliage :

- 1XXX, il ne s'agit pas à proprement parler d'alliage puisqu'il s'agit de nuances sans éléments d'ajout, les différentes nuances dans cette série se distinguent par la présence plus ou moins importante des impuretés. Souvent le troisième chiffre indique le degré de pureté en donnant la valeur décimale à ajouter à 99% (par exemple, l'alliage 1050 contient 99,5% d'aluminium). Parmi les nuances, l'alliage 1050 est le plus utilisé, notamment dans les applications de grande consommation (emballages, bâtiments, matériels ménagers...).
- 2XXX regroupe les alliages Al-Cu, avec une sous famille Al-Cu-Mg ; ces alliages sont utilisés pour la fabrication des pièces soumises à des contraintes mécanique, mais ils présentent une résistance faible à la corrosion atmosphérique du fait de la présence du cuivre.
- 3XXX regroupe les alliages Al-Mn. Ces alliages sont caractérisés par une résistance mécanique relativement faible, une bonne aptitude à la mise en forme et une bonne résistance à la corrosion. Les applications de ces alliages sont les emballages (3004 : boîte boisson, conserve), la chaudronnerie grâce aux bonnes caractéristiques à l'emboutissage, l'électroménager, le bâtiment.

- 4XXX, pour les alliages Al-Si. Ce sont des alliages de fonderie et ils sont nettement moins utilisés que les alliages des autres séries.
- 5XXX est la famille des alliages Al-Mg. Ils présentent des caractéristiques mécaniques moyennes qui augmentent avec le taux du magnésium. Ils présentent un bon comportement à la corrosion, mais une exposition à des températures supérieures à 65° C peut engendrer de sévères attaques corrosives. On les utilise pour certaines applications de décoration grâce à un bon comportement au traitement de surface (vernis, peinture, anodisation). Ils sont aussi utilisés dans la construction navale, le transport, l'industrie chimique.
- 6XXX, pour les alliages Al-Si-Mg. On peut les diviser en deux groupes :
  - Un groupe dont les compositions sont plus chargées en magnésium et silicium (6061, 6082 par exemple). Ils sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...), ainsi qu'en aéronautique (liaisons électriques, boîtiers électroniques embarqués..);
  - Une deuxième catégorie moins chargée en silicium, qui par conséquent, aura des caractéristiques mécaniques plus faibles. C'est le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage mais qui aura des caractéristiques mécaniques plus faibles. Il sera utilisé par exemple en décoration et ameublement, menuiserie métallique. Il faut également noter l'existence du 6101 qui a été énormément utilisé pour ces aptitudes de conducteur électrique. Il a notamment été utilisé pour la fabrication de lignes moyenne et haute tension.
- 7XXX représente la famille des alliages Al-Zn-Mg, avec une sous famille Al-Zn-Cu .
- 8XXX rassemble les alliages divers qui ne peuvent pas figurer dans les sept premières séries.

Le second chiffre correspond aux variantes de l'alliage de base. Les deux derniers chiffres indiquent :

- la pureté de l'alliage dans la série 1XXX ;
- l'alliage de la série dont la composition chimique est précisée dans les registres de désignation de l'Aluminium Association [4].

Parmi ces huit classes, une autre distinction peut être faite entre les alliages non trempants et les alliages trempants. Les alliages non trempants correspondent aux séries 1XXX, 3XXX et 5XXX (alliages sans durcissement structural) et les alliages trempants à

durcissement structural, aux séries 2XXX, 6XXX et 7XXX. Selon la classe d'alliages envisagée, différentes méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être adoptées.

En effet, en ce qui concerne les alliages non trempants, trois méthodes d'amélioration des propriétés existent : le durcissement de la solution solide, le durcissement par les précipités et les dispersoïdes ou le durcissement par écrouissage (durcissement par traitement mécanique).

Pour les alliages trempants, d'un point de vue général, la principale méthode de durcissement correspond à un traitement thermique, appelé traitement de durcissement structural. Le processus de durcissement structural permet d'améliorer nettement les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium en conduisant à la formation de précipités durcissants. Le durcissement maximal est obtenu avec un maximum de précipités cohérents répartis de façon homogène et uniforme dans la matrice aluminium. Cette modification de la microstructure du matériau s'accompagne souvent d'une chute de la résistance à la corrosion, ce qui amène à travailler dans la plupart du temps en terme d'un compromis entre bonnes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion intéressante.

Les déchets d'aluminium recyclés dans l'artisanat proviennent essentiellement de la casse automobile (bloc moteur, carter, culasse, jante, corps de pompe, boîte de vitesses...). Pour la confection de ces pièces, on fait appel surtout à des alliages du type Al-Si ou Al-Si-Cu. Le silicium améliore la fluidité et réduit le coefficient de dilatation. Le cuivre augmente la résistance mécanique, surtout à chaud ; mais la grande différence entre le potentiel d'oxydation du cuivre de celui de l'aluminium est la source de graves corrosions par formation de pile galvanique.

Le deuxième type de déchets recyclés sont les déchets ménagers (boîtes rigides de conserve, de boisson ou d'emballage). Ces emballages normalisés sont élaborés à partir d'alliages Al-Si-Mg ou Al-Mg. Le magnésium augmente la résistance à la corrosion en milieu alcalin et en milieu marin.

### **III. L'aluminium et les phénomènes de corrosion**

#### **III.1 Généralités**

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété purement intrinsèque. Elle dépend du matériau lui-même, mais aussi de l'environnement dans lequel il est exposé et de son état de surface en général. La corrosion peut se produire à la surface d'une manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être

fortement ralentie lorsque des films protecteurs se développent à la surface du matériau, état qualifié de passivité. Mais les matériaux passifs peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible partie de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement inattaqué [7]. Cette attaque peut prendre des formes différentes (corrosion par piqûre, corrosion intergranulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contrainte...) selon les mécanismes qui sont à son origine, mais toujours liée à des hétérogénéités (Tableau I. 2) [8] :

- des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique ;
- des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque des matériaux de natures différentes sont liés. La corrosion intergranulaire se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal et est en général liée à des modifications locales de la composition. La corrosion par piqûres correspond à la rupture du film passif.
- des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de corrosion par crevasses, filiforme, corrosion-érosion, cavitation-corrosion, corrosion-frottement.

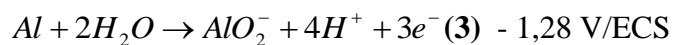
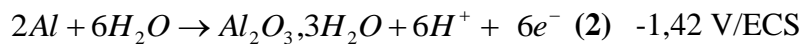
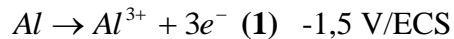
**Tableau I.2 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée.**

<b>Hétérogénéités dans le métal ou à sa surface</b>	<b>Site anodique du matériau</b>
Différences de structure métallique	Joints de grain, phases réactives (solutions solides, composés intermétalliques...)
Différences dans l'état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques	Etat écroui / état recuit Etat contraint / état non contraint
Discontinuités dans le film ou couches d'oxydes ou dans les revêtements cathodiques/métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux
Crevasses, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible.	En général, sites au contact du milieu moins riche en espèces réductibles
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal plus actif (potentiel moins noble) dans le milieu considéré
<b>Hétérogénéités de l'environnement</b>	<b>Sites anodiques du matériau</b>
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins riche
Différences de température	Métal au contact avec le milieu le plus chaud
Différences de vitesse du fluide	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus vite
Différences de pH ou de concentration saline	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré

Les paragraphes qui suivent développent les différentes formes de corrosion que peut subir l'aluminium et ses alliages.

### **III.2 Comportement à la corrosion de l'aluminium pur**

L'aluminium est un métal très réactif du fait de la valeur négative de ces potentiels redox :



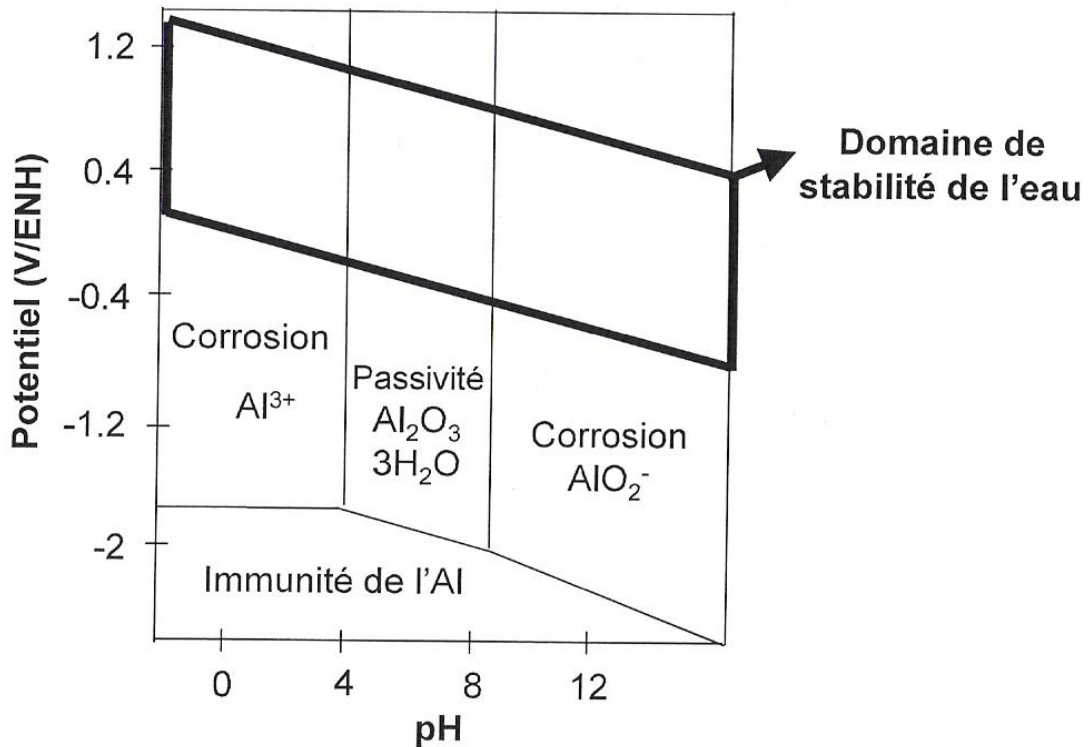
Sa grande réactivité induit la formation spontanée, notamment à l'air, d'un film d'oxyde passif à sa surface. Dans cet état, l'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal noble. Le film d'oxyde est généralement composé de deux couches [9] :

- une couche interne anhydre ( $Al_2O_3$ ) très compacte et très peu conductrice. Sa structure peut être cristalline ou non, et son épaisseur, de l'ordre du nanomètre, dépend de la température.
- une couche externe poreuse se développant en milieu humide et constituée d'oxydes hydratés (bayerites ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) boehmite ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), dont l'épaisseur dépend du milieu et de la durée d'exposition.

Les impuretés ou les éléments d'alliage peuvent rendre ces films localement moins épais et plus fragile ou créer des discontinuités dans les films. Les alliages d'aluminium sont alors sensibles à des formes de corrosions localisées.

#### **Diagramme de Pourbaix**

La résistance à la corrosion de ce matériau dans l'eau pure peut être caractérisée en première approximation par le diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH à 25° C. Il apparaît sur la figure I.1 que les domaines de stabilité de l'eau et de l'aluminium sont totalement disjoints, le domaine de stabilité de l'eau se situant à plus de 1,5 V au dessus de celui de l'aluminium. Ainsi, l'aluminium est un matériau très peu noble.



**Figure I.1:** Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau pure à 25° C

Il apparaît sur ce diagramme que l'aluminium pur se dissout différemment selon le pH de l'électrolyte. Les réactions anodiques conduisent ainsi à la dissolution de l'aluminium soit en ions  $Al^{3+}$  en milieu acide, soit en ions  $AlO_2^-$  en milieu basique. Les réactions cathodiques associées font entrer en jeu différents oxydants comme les ions  $H^+$  en milieu acide, les ions  $OH^-$  en milieu basique et l'oxygène dans tous les milieux. Dans tous les cas, les réactions s'accompagnent d'une décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène. Dans le domaine des pH avoisinant la neutralité, un caractère passif plus ou moins prononcé du métal peut lui être conféré par la formation d'un film d'oxyde à sa surface. Plusieurs types de films d'oxyde plus ou moins hydratés peuvent se former. L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine  $Al_2O_3$  amorphe d'une épaisseur d'environ 10 nm. En milieux aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui apparaît. Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium aucune protection vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins, par vieillissement, ce composé se transforme successivement en boëhmite  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , puis en bayérite  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  et enfin en hydrargillite également trihydratée. Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont de plus en plus stables et de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques. De ce fait, le domaine de passivité de l'aluminium pur s'étend avec le vieillissement et la figure I.1 caractérise le cas le

plus favorable vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire une passivation du matériau par un film d'hydrargillite dans un domaine de pH allant de 4 à 8,6. Si le film passif protège bien l'aluminium pur contre la corrosion généralisée ou uniforme, tout « défaut » de ce film peut entraîner une attaque localisée, comme la corrosion par piqûres, qui peut être plus ou moins importante, voir perforante selon les conditions [10].

Pour améliorer la résistance à la corrosion de ce matériau, tout comme les propriétés mécaniques, on l'associe avec d'autres éléments d'alliages. Selon le domaine d'application et dans la même optique d'un compromis comportement mécanique / résistance à la corrosion, les différents alliages sont adoptés.

### III.3. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium

De nombreuses études ont montré que les alliages d'aluminium sont très sensibles aux différentes formes de corrosion localisée, telles que corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion feuilletante et corrosion sous contrainte.

#### III.3.1 Influences des éléments d'addition

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction la nature chimique des éléments ajoutés à la matrice d'aluminium. La baisse de la résistance à la corrosion est attribuée à certains éléments d'alliages. Ainsi, la figure I.2 présente schématiquement la baisse de la résistance en milieu chloruré en fonction de la série. Il est toutefois à noter que cet effet défavorable s'accompagne de propriétés mécaniques accrues [11].

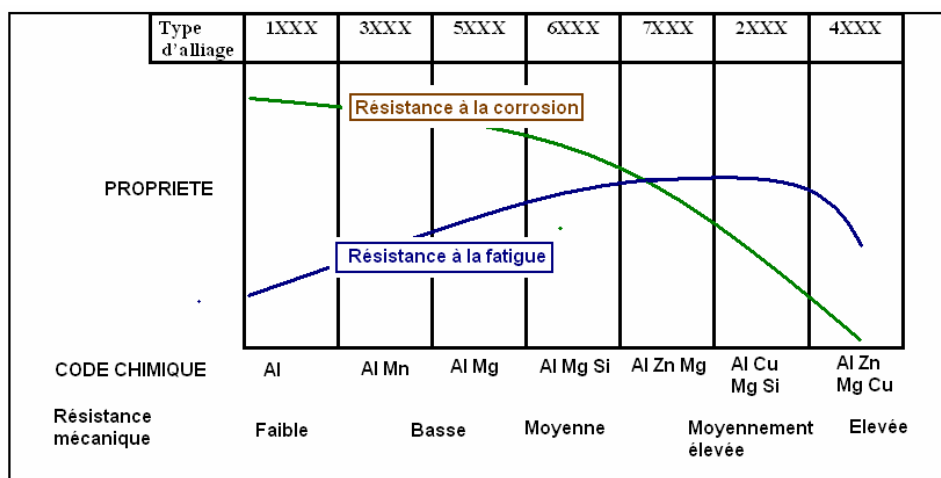
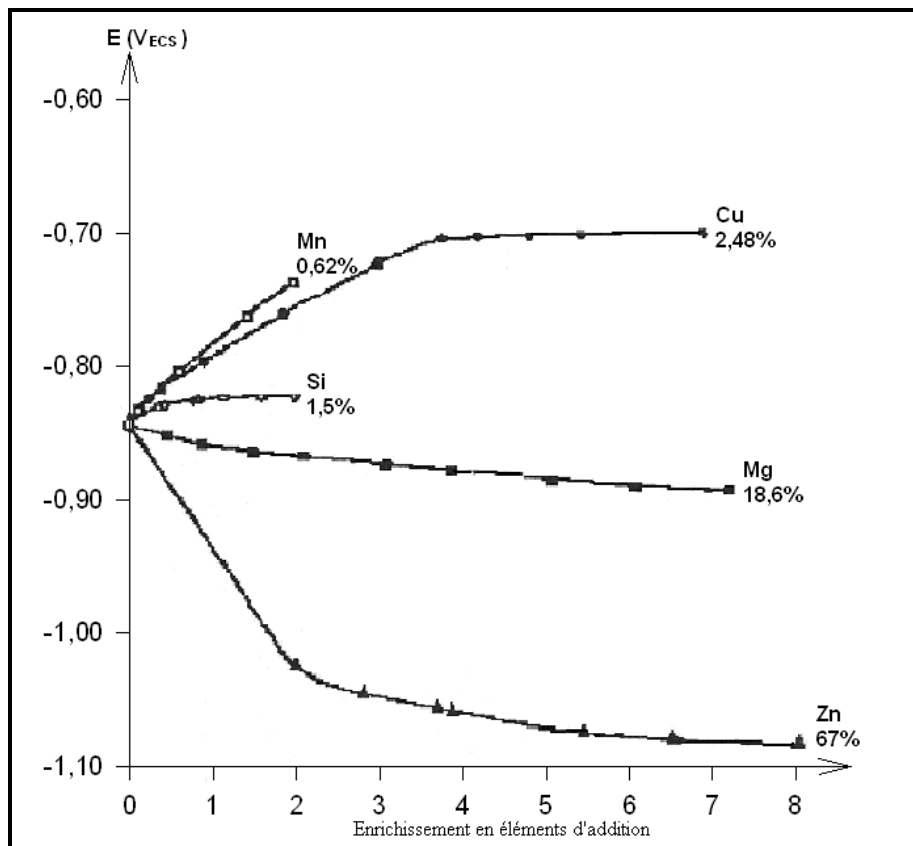


Figure I.2 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium

L'addition d'éléments d'alliage modifie fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [15]. Pour chacun, les principales variations sont fonction de la teneur de l'élément dans l'alliage [12].



**Figure I 3 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition. Les pourcentages atomiques indiquent les limites de solubilité de l'élément.

### III.3.2 Microstructure des alliages d'aluminium

La plupart des alliages d'aluminium, notamment les alliages à durcissement structural, sont constitués d'une matrice qui correspond à une solution solide de l'élément principal d'alliage dans l'aluminium, de précipités durcissants, mais aussi de particules intermétalliques grossières et enfin des dispersoïdes.

Les particules intermétalliques se forment lors de la décomposition eutectique pendant la solidification. Elles contiennent souvent du fer ( $Al_7Cu_2Fe$ ,  $FeAl_6$ ,  $FeMnAl_6$ ), présent initialement dans le matériau sous forme d'impureté. Ces particules peuvent atteindre  $30 \mu m$  et ne peuvent pas être remises en solution. Outre ces particules insolubles, les alliages d'aluminium contiennent d'autres particules intermétalliques grossières partiellement soluble, de même taille que les précédentes. Elles sont généralement composées de zinc, de magnésium ou de cuivre combiné avec de l'aluminium.



Solubles ou insolubles, les particules intermétalliques grossières ont un effet néfaste vis-à-vis de la ténacité. En effet, elles peuvent se briser lors de traitements thermomécaniques, offrant ainsi des chemins préférentiels de la propagation de fissures. Mais comme nous le verrons par la suite, leur présence est surtout néfaste en terme de résistance à la corrosion.

Les dispersoïdes se forment par précipitation à l'état solide. Ils sont généralement constitués d'éléments ajoutés comme le chrome ou le manganèse dans le but d'éviter une recristallisation des produits travaillés à chaud. Une fois formés, ces précipités de 0,02 à 0,5  $\mu\text{m}$  de longueur ne peuvent plus être dissous. Leur fraction volumique, leur taille et leur distribution peuvent être modifiées au cours de traitements thermomécaniques. En général, la ténacité peut être augmentée en augmentant la taille des dispersoïdes tout en diminuant leur nombre. Les dispersoïdes peuvent aussi influencer la tenue à la corrosion d'un matériau.

De nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés de l'aluminium [12]. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion en fonction de la nature chimique de l'alliage (Tableau I.3).

**Tableau I. 3 :** Classement des alliages en fonction de leur résistance à la corrosion.

Série	Eléments d'alliage	Particules intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	$\text{Al}_3\text{Mg}_2$ , $\text{Al}_8\text{Mg}_5$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux de magnésium)
1000	Aucun	$\text{Al}_3\text{Fe}$ , $\text{Al}_6\text{Fe}$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	$\text{FeSiAl}_5$ , $\text{Fe}_2\text{SiAl}_8$ , $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$	Piqûres, généralisée
3000	Mn	$\text{Al}_6\text{Mn}$ , $\text{Al}_6\text{MnFe}$	Piqûres, généralisée
4000	Si		
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$\text{MgZn}_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	$\text{CuFeMnAl}_6$ , $\text{Al}_2\text{Cu}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques, il peut être retenu d'une manière générale que les éléments : Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les

éléments : Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co ont un effet plutôt néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [14].

Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans les alliages d'aluminium :

- en solution solide ;
- sous forme de précipités intermétalliques.

Dans ce dernier cas, les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium et peuvent conduire à la formation de micropiles par bimétallisme et donc au développement d'attaques localisées [14] (Tableau I.4).

**Tableau I.4 :** Potentiels de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré

		Particule intermétallique/ Seconde phase	$E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> )
Particules Cathodiques	}	Si	-170
		Al <sub>3</sub> Ni	-430
		Al <sub>2</sub> Cu	-440
		Al <sub>3</sub> Fe	-470
		Al <sub>6</sub> Mn	-760
		<b>Al</b>	<b>-840</b>
Particules anodiques	}	Al <sub>2</sub> CuMg	-910
		MgZn <sub>2</sub>	-960
		Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	-1150
		Mg <sub>2</sub> Si	-1190
		Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	-1240

### III.3.3 Réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses

Plusieurs situations doivent être considérées.

Dans un premier cas, ignorons la présence du film d'oxyde et considérons l'aluminium comme une surface nue homogène mise en contact de la solution. La théorie électrochimique s'applique à une interface métal / électrolyte, susceptible d'être polarisée. Cette représentation sera utilisée pour la présentation des concepts électrochimiques élémentaires appliqués à la surface de l'aluminium [16, 17].

La seconde représentation correspond à la formation du film d'oxyde isolant recouvrant intégralement le substrat d'aluminium. Du fait de l'isolation électrique, il n'y a pas d'activité électrochimique.

Dans la troisième représentation, nous considérons que l'aluminium est recouvert d'une couche d'oxyde dont certaines parties sont pour diverses raisons altérées et où le

contact entre le métal et la solution devient possible. Cette représentation sera utilisée pour expliquer certaines différences de polarisation en solutions aqueuses.

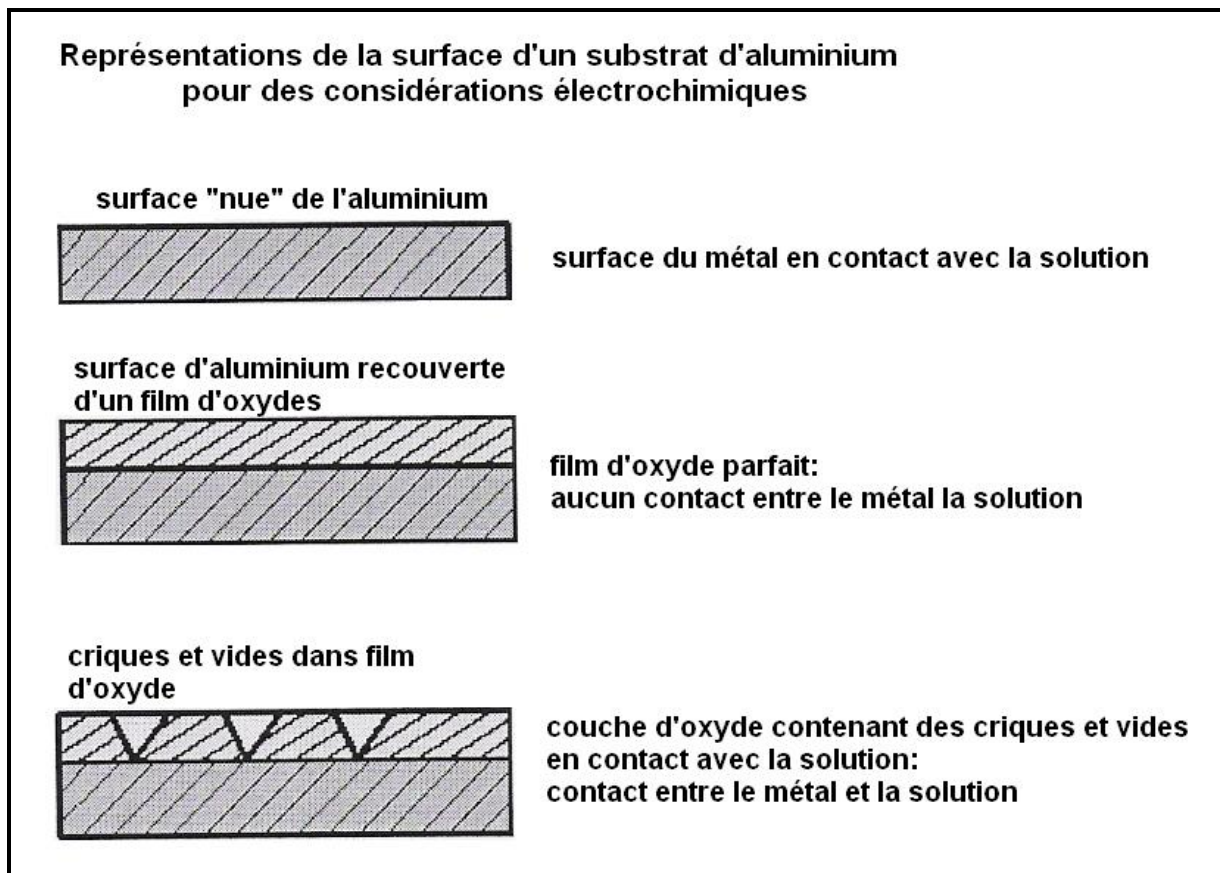


Figure I.4 : Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium

### III.3.4 Les différentes formes de corrosion des alliages d'aluminium

L'aluminium et ses alliages ne se corrodent pas d'une manière spécifique, mais sous des facteurs inhérents au métal et au milieu.

#### Corrosion uniforme

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion généralisée sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité ( $4 < \text{pH} < 9$ ), la corrosion générale se traduit par une attaque rapide. Il existe des exceptions à cette règle :

- l'aluminium se passive si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple, l'acide nitrique fumant) ;
- de même, l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieux alcalins grâce à certains effets d'inhibition (par exemple, l'ammoniaque concentrée, les bases organiques faibles, les silicates, le béton).

Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion générale des alliages d'aluminium est certes très réduite, mais elle n'est pas totalement nulle. Elle garde une valeur de l'ordre de 5 µm par an, ce qui peut entraîner à la longue une évolution de l'état de la surface vers un aspect inesthétique dû à une variation de la rugosité appelée peau d'orange (figure I.5).



**a** : Fond d'une marmite neuve en aluminium recyclé



**b** : attaque corrosive de la paroi intérieure d'une marmite en aluminium recyclé

**Figure I.5** : Aspects visuels de fonds de marmite neuve et de marmite déjà utilisée

### **La corrosion par piqûres**

Elle se développe dans tous les milieux naturels et induit typiquement des cavités de quelques micromètres de diamètre et de profondeurs importantes alors que l'essentiel de la surface reste intacte. Les causes de cette forme de corrosion sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. [17-19].

### **La corrosion caverneuse**

Cette forme de corrosion est une manifestation particulière de la corrosion par piqûres. L'acidification de la solution aqueuse emprisonnée dans une caverne ne permet pas une répartition homogène des piqûres et concentre en un seul point l'attaque corrosive. Les alliages d'aluminium sans cuivre résistent relativement bien à cette forme de corrosion.

### **La corrosion érosion**

Elle se produit essentiellement dans les systèmes contenant un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de circulation du fluide et se caractérise par une diminution locale de l'épaisseur du métal qui se présente sous forme de rayures, de ravinements et d'ondulations.

## La corrosion galvanique

On peut établir un classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré dans un milieu donné. Ce classement est appelé « *série galvanique* ». Le tableau suivant présente un classement des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de corrosion dans l'eau de mer [20]. Cette forme de corrosion est le point faible de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium en raison de la position de l'aluminium dans la série galvanique [21, 22]. Quand deux métaux différents comme l'aluminium et l'acier sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique, ils forment un couple galvanique qui produit du courant en consommant le métal le plus anodique. L'aluminium, qui est anodique par rapport à la plupart des métaux usuels, est généralement la victime de ces assemblages.

**Tableau I.5 : Série galvanique obtenue dans l'eau de mer à 25°C**

Matériau protégé (cathodique ou plus noble)

---

Platine
Or
<b>Graphite</b>
Hastelloy C
Acier inoxydable
Titane
Argent
Inconel base 600
Nickel
Alliages de cuivre
Bronze
Laiton
Cuivre
Plomb
Fer
Acier bas carbone
<b>Alliages d'aluminium, série 2000</b>
Cadmium
<b>Aluminium, série 1000</b>
<b>Alliage d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000</b>
Acier galvanisé
Zinc
Magnésium et alliages de magnésium

---

Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

### **La corrosion feuilletante**

La corrosion feuilletante ou exifoliant tout comme la corrosion intergranulaire est liée aux traitements thermomécaniques subit par le matériau lors de sa mise en forme. Elle affecte seulement les alliages de hautes caractéristiques mécaniques (séries 2000, 5000 et 7000). La corrosion feuilletante se caractérise par une déformation locale de feuillets métallique et fait apparaître des cloques à la surface du matériau. L'attaque se propage de façon intergranulaire selon des plans parallèles à la surface, séparés par de fins feuillets métalliques. Les produits de corrosion plus volumineux que les espèces initialement non corrodées provoquent la séparation de plans de grains.

### **IV. Conclusion**

A travers cette revue bibliographique, il apparaît que la microstructure des alliages d'aluminium a une influence notable sur leurs propriétés et leurs comportements à la corrosion. En effet, les particules intermétalliques présentes dans ces alliages sont à l'origine d'attaques de corrosion localisée dues à des couplages galvaniques entre la matrice, les particules et la zone adjacente à ces particules. La sévérité d'un phénomène de corrosion dépend, non seulement de la nature des films de passivité présents sur les alliages, mais aussi de leur microstructure et de leur composition chimique.

De ce fait, il est nécessaire d'étudier la composition chimique, et les phases secondaires présentes dans les alliages recyclés par l'artisanat.

## Chapitre II: Utilisations domestiques de l'aluminium et compatibilité alimentaire

## **I. Introduction.**

L'un des objectifs majeurs de cette thèse est d'évaluer la compatibilité des ustensiles de cuisine en aluminium dans l'artisanat.

Dans les pays en voie de développement, les alliages d'aluminium recyclés dans l'artisanat sont beaucoup utilisés dans la fabrication des ustensiles de cuisines pour la préparation ou le stockage. Etant donné le caractère aléatoire évident de leur composition chimique. Cela est dû, d'une part de la nature des déchets recyclés, quand on sait que la grande majorité des objets en fin de vie que l'on recycle dans l'artisanat ne sont pas destinés au conditionnement alimentaire et d'autre part que l'opération de recyclage altère souvent de manière significative la qualité du matériau initial.

En effet, un bon nombre d'éléments métalliques sont beaucoup utilisés en métallurgie soit comme éléments d'alliages dans le but d'obtenir une meilleure coulabilité ou pour améliorer la résistance mécanique, soit en galvanoplastie pour la protection du matériau contre la corrosion. Certains de ces éléments métalliques ne sont pas compatibles au conditionnement des aliments parce qu'ils sont toxiques pour l'homme.

Il existe une contamination des aliments, en métaux de toute nature, par contact avec les récipients. C'est-à-dire que l'aluminium et les éléments d'alliages peuvent s'introduire dans les aliments à partir des casseroles, marmites et autres ustensiles de cuisine.

Ainsi, chaque jour, des taux modérés de métaux pénètrent dans l'organisme et sont capables de s'accumuler dans certains organes. Même si leurs effets néfastes ne sont pas toujours immédiats, la bioaccumulation entraîne à long terme des teneurs suffisantes pour déclencher certaines pathologies. Ainsi, certains alliages devraient être évités pour la conception de récipients de cuisines. Mais l'artisanat ne dispose pas de technologie capable d'éliminer ces métaux indésirables.

Dans le présent chapitre, nous essayerons de passer en revue l'état des connaissances actuelles sur la nature des alliages utilisés pour la fabrication des ustensiles des cuisines et les emballages utilisés pour le conditionnement des aliments. La toxicité de certains éléments métalliques et les teneurs recommandées dans l'optique d'un compromis entre une résistance mécanique adéquate, une bonne résistance à la corrosion et la compatibilité alimentaire seront examinées. Cette revue bibliographique nous permettra d'estimer la qualité des alliages recyclés par l'artisanat local.



## II. Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agro-alimentaire

### II.1 Alliage d'aluminium utilisé en agro-alimentaire

La réglementation française limite depuis 1987 les métaux inclus dans les alliages d'Aluminium utilisés en agroalimentaire [23].

**Tableau II.1 :** *teneurs limites des alliages et emballages en aluminium*

élément	teneur limite
Si	< 1 3,5 %
Mg	11,0 %
Mn	< 4,0 %
Ni	< 3 %
Fe	< 2,0%
Cu	< 0,6 %
Sb	0,4 %
Cr	< 0,35 %
Ti	< 0,3 %
Zr	< 0,3 %
Zn	< 0,25 %
Sr	< 0,2 %
Sn	< 0,1%

Les concentrations en As, Ta, Be, Tl, ou Pb doivent être toutes < 0,05 % pour chaque élément, et l'ensemble ne doit pas dépasser 0,15 % [23].

### II. 2 Classification des alliages d'aluminium en fonction de leur utilisation

#### Alliages d'aluminium ou aluminium revêtu d'un revêtement organique : usage unique

Ce type d'alliage est employé lorsque l'utilisation nécessite une longue durée de contact (emballages). Ce sont en générale :

- les boîtes pour conserves appertisées ;
- les boîtes pour boissons ;
- les boîtiers sous pression ;
- les opercules pour les produits laitiers ;
- les feuilles minces pour fromage ;

- les coupelles.

#### **Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique : usage répétitif**

Ce type d'aluminium est employé pour l'utilisation nécessitant un contact de courte durée et destiné à un usage répétitif. Les principaux exemples sont :

- les ustensiles ménagers : casseroles, poêles plats... ;
- les appareils électroménagers de cuisson et les autocuiseurs.

#### **Aluminium ou alliage non revêtu : usage unique**

Ce type d'aluminium est employé pour des utilisations nécessitant un contact de durée variable et destiné à un usage unique. Il s'agit le plus souvent d'emballages. Les principaux exemples sont :

- papier chocolat ;
- aluminium ménager ;
- barquettes ;
- agrafes (saucissons).

#### **Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé : usage unique**

Ce type d'aluminium ou d'alliage est employé pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable et destiné à un usage répétitif. Ce sont en général :

- les ustensiles ménagers : casseroles, plats, assiettes ;
- les équipements agro-alimentaires : fûts, citernes, tuyaux.

### **II.3 Casseroles et assimilés**

C'est avec les casseroles, que pénètre dès le début du siècle, l'aluminium dans les foyers. Aujourd'hui, l'utilisation des casseroles et autres ustensiles ménagers [24 – 27] dont quelques exemples sont représentés sur la figure (II.1) reste très répandu dans le monde, bien que très variable d'un pays à l'autre.

### **II.4 Emballages et film d'aluminium**

Cette utilisation est plus récente que la précédente mais représente un secteur plus important. L'aluminium sous forme de feuille, barquettes alimentaires, boîtes de boisson est largement utilisé pour la protection, le stockage, la conservation et la préparation d'aliments et boissons [28, 29]. On utilise l'aluminium dans l'emballage rigide, boîtes de boisson, boîtes pour appertisation (conserves). L'emballage souple fait largement appel à l'aluminium, et représente la moitié du tonnage de l'aluminium dans l'emballage en Europe. Il est principalement utilisé pour les opercules de produits frais, le conditionnement des biscuits, chocolat, café [31].



**Figure II. 1 :** *Quelques ustensiles ménagers en aluminium produit dans l'industrie modernes*

### **II.5 Ustensiles de cuisines en aluminium fabriqué dans l'artisanat**

Dans beaucoup de pays en développement, des ustensiles de cuisine sont encore fabriqués avec des alliages de moins bonne qualité que les ustensiles fabriqués avec des alliages de Al-Mn. Avec un point de fusion assez bas et une facilité de mise en forme, l'aluminium est facile à fondre et à couler avec un équipement très simple. Sa faible densité permet de fabriquer des marmites massives, solides et pas trop lourdes (figure II.2).

La matière première qui alimente ce secteur d'activité est constituée de pièces usées en aluminium. Ces sont surtout des pièces usagées de motos ou de véhicules (cylindres, piston, carrosserie, moyeux...). Pour les véhicules et motos modernes, la quantité d'aluminium diminue dans les pièces. Ce qui fait que l'aluminium devient de plus en plus rare. C'est pourquoi les fabricants de marmites utilisent d'autres déchets d'aluminium comme les cannettes de boissons, les boîtes de conserves, les tubes de spray déodorant ou d'insecticide. Autre source de matière première, les casseroles fabriquées dans l'industrie moderne, très

minces et qui s'usent au bout de quelques années de service, finissent dans les creusets de fusion des fabricants de marmites artisanales.

Somme toute, les marmites fabriquées dans l'artisanat ont une composition chimique non définie. Les normes de compatibilité alimentaire des matériaux utilisés sont totalement ignorées et leur utilisation est sujette à une inquiétude légitime.



**Figure II. 2 :** *Quelques ustensiles de cuisine artisanaux*

### **III. Toxicité des métaux**

#### **III.1 Généralités**

En fait, les métaux toxiques, sont considérés comme tels car ils sont des compétiteurs violents du Calcium, Magnésium et Phosphore ; comme c'est le cas pour le Mercure (Hg), Cadmium (Cd), Thallium (Th), Plomb (Pb), Osmium (Os), Sélénium (Se), etc.... . Lorsque les sites Calcium et énergétiques, liés aux mécanismes ATP, Mg, sont perturbés par des éléments toxiques, les échanges synaptiques et énergétiques sont considérablement diminués et créent des situations complexes (pathologiques moléculaires) et favorisent des symptomatologies souvent irréversibles au plan cérébral.

### III.2 Toxicité de l'aluminium

Longtemps considéré comme un métal inoffensif, l'aluminium est aujourd'hui un métal n'ayant aucun rôle bénéfique dans l'utilisation domestique. Il est même non seulement neurotoxique, mais aussi toxique pour les os [32].

Les rayons ioniques de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Al}^{3+}$  sont très proches. L'aluminium est donc capable de se fixer au niveau des mêmes sites que  $\text{Fe}^{3+}$ . Bien qu'un peu plus gros que l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), le magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) présente une taille similaire à celle de  $\text{Al}^{3+}$ , l'aluminium sera donc également, dans les milieux biologiques, en compétition avec les ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Cette compétition se fera principalement au niveau des groupements phosphates avec lesquels le  $\text{Mg}^{2+}$  est très souvent associé [33]. Par contre, le rayon ionique effectif de  $\text{Ca}^{2+}$  est beaucoup plus grand que celui de  $\text{Al}^{3+}$  et c'est pour cette raison que l'aluminium sera plus compétitif avec  $\text{Mg}^{2+}$  qu'avec  $\text{Ca}^{2+}$  [33]. L'aluminium inhiberait plusieurs enzymes intervenant dans le cycle de Krebs [34]. Par l'intermédiaire des phosphates, l'aluminium peut se fixer sur de nombreux substrats tels que les nucléosides mono, di ou triphosphates (ATP, ADP, AMP) et ainsi interférer avec de nombreux processus biologiques [33].

L'intoxication aluminique pourrait également jouer un rôle dans la physiopathologie de la maladie d'Alzheimer [35 - 39]. En effet, l'incidence de cette maladie est accrue dans les régions où les eaux de boisson sont riches en aluminium [38, 40].

### III.3 Toxicité des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et variés et dépendent du contexte dans lequel on se situe et des objectifs de l'étude à réaliser. Du point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 ;
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, supérieur à celui du sodium ( $Z = 11$ ) ;
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques par élargissement du concept.

Une propriété commune au plomb, cadmium et mercure est à l'origine de cette terminologie « métaux lourds » : mis en solution aqueuse avec les protéines soufrées, ils vont se fixer solidement au soufre et donner un précipité dense et opaque qui se dépose au fond. Ces trois métaux possèdent d'autres caractéristiques :

- ils n'ont aucun effet bénéfique et ils sont toxiques pour les êtres vivants ;
- ils s'accumulent fortement dans la chaîne alimentaire.

Ces métaux sont beaucoup utilisés en métallurgie pour la fabrication des revêtements anticorrosion. On retrouve notamment :

- l'arsenic et ses dérivés qui sont utilisés dans la fabrication d'émail et pour le durcissement des alliages de cuivre et de plomb ;
- le cadmium est appliqué en couche mince pour protéger l'acier contre la corrosion. Il entre également dans la composition de bon nombre d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'antifricition. Ses oxydes sont utilisés pour la galvanoplastie, la stabilisation des plastiques et la fabrication de certains pigments pour émaux ;
- le plomb est également utilisé pour la fabrication des pigments, des peintures anticorrosion.

### **III.4 Toxicité d'autres métaux**

Certains oligo-éléments indispensables à petites doses et utilisés en oligothérapie deviennent toxiques à forte concentration (cuivre, nickel, chrome, manganèse...). Ces propriétés toxiques se retrouvent également chez certains éléments comme le thallium, le bismuth, l'or..., qui ne doivent pas être classés parmi les métaux lourds, mais qui sont désignés sous le terme « élément trace toxique » [41].

### **IV. Conclusion**

De nos jours, l'aluminium et ses alliages servent beaucoup à la fabrication des ustensiles ménagers et les emballages alimentaires. Dans les pays développés, il existe des normes de limitation des teneurs en éléments d'alliages. Mais dans les pays pauvres, les artisans fabriquent également des ustensiles de cuisine à base d'aluminium recyclé. Le recyclage artisanal, essentiellement empirique, utilise des alliages d'aluminium de toute nature. On peut donc se douter de la qualité et de la compatibilité alimentaire des ustensiles fabriqués à base de ces matériaux. Beaucoup d'éléments métalliques reconnus toxiques et utilisés en métallurgie, dans la fabrication des peintures ou des revêtements anticorrosion ne sont pas éliminés avant le recyclage. Dans le chapitre qui suit, nous allons décrire la technique de recyclage et analyser la composition chimique de quelques échantillons d'alliages prélevés dans des ateliers de recyclage

## Chapitre III : Techniques de recyclage de l'aluminium dans l'artisanat



## I. Introduction

La qualité de l'aluminium recyclé dépend fortement de l'opération de recyclage. Pour mieux apprécier les qualités techniques des alliages produits dans les ateliers artisanaux, il nous semble rationnel de présenter certains aspects de la méthodologie artisanale de la fabrication de ces ustensiles en aluminium. Cela permettra de relever les insuffisances de la procédure, de corrélérer les résultats de analyses chimiques et des tests de corrosion à certaines facteurs métallurgiques.

## II. Techniques de fabrication des marmites.

Les ateliers de recyclage se localisent principalement dans les centres urbains et semi urbains. Les ateliers sont dotés d'équipements très simples comportant un soufflet, un fourneau et un creuset réfractaire dans lequel on fait fondre les objets usés en aluminium. Le combustible utilisé est essentiellement le charbon de bois (figure III.1).



**Figure III. 1 :** *Dispositif de recyclage de l'aluminium dans un atelier artisanal*

La matière première est essentiellement constituée de déchets en aluminium allié ou non. Ce sont surtout de vieux déchets (obsoletes scrap) : il s'agit de produits en fin de vie, mélangés le plus souvent à d'autres métaux. Quelques uns sont collectés sélectivement mais leur qualité inconnue est très variable.

Le tri et le traitement des matières premières se fait dans les ateliers, ainsi que le façonnage des pièces. Les techniques utilisées sont essentiellement manuelles. Pour ce qui est de la fusion, le four est contrôlé visuellement. Il n'existe pas de fours bien élaborés et fermés



permettant de contrôler l'homogénéité de la fusion et d'atteindre des températures plus élevées.

La mise en forme est réalisée avec des moules destructibles (détruit pour chaque pièce moulée) incorporant un noyau permettant de mouler les formes intérieures du récipient. Chaque moule est composé de plusieurs pièces démontables, facilitant ainsi le démoulage. Ils sont réalisés par la mise en forme de sable additionné d'un liant permettant de lui donner une résistance mécanique suffisante. Le sable est finement tamisé et malaxé avec de l'argile. Il est ensuite tassé et serré contre le modèle par pression et secousses puis séparé du modèle. Les noyaux sont également faits de sable pétri d'argile. L'ensemble est placé sur bâti et est ainsi prêt pour la coulée.

La coulée se fait par introduction directe du métal liquide dans le moule. Elle est réalisée par gravité (sans pression). Dès que l'opération est terminée l'ensemble est laissé au refroidissement à la température ambiante.

Les différentes parties du moule sont soigneusement démontées et le noyau est détruit par petits chocs en faisant chuter l'ensemble noyau - pièce au sol.



**a** : Noyau



**b** : Moule prêt pour la coulée



**c** : Coulée par gravité



**d** : Décochage

**Figure III.2** : Processus de fabrication d'une marmite

## II. Insuffisance et limite du recyclage artisanal

La comparaison du recyclage de l'aluminium avec d'autres matériaux métalliques met en évidence le rang médiocre occupé par l'aluminium ; avec un taux moyen de recyclage 37% contre 50% et plus pour l'acier, le cuivre et le plomb. Ce résultat est surprenant parce que le recyclage de l'aluminium est éternel et la consommation d'énergie est faible.

Le recyclage se fait exclusivement par fusion et l'application de lois fondamentales de la chimie met en évidence des limitations à un recyclage éternel :

- il y a des pertes d'aluminium irréversibles lorsque l'aluminium est transformé en alumine, réversible lorsque l'aluminium est entraîné par l'alumine. Le mélange alumine aluminium étant la crasse, il conduit à l'augmentation de la concentration en d'autres éléments ;
- la purification de l'aluminium fondu est très sommaire : elle se limite à écumer simplement avec une louche perforée les vernis et autres saletés flottant au dessus de l'aluminium fondu.

Le recyclage artisanal se fait en une seule étape contre un minimum de quatre étapes préconisées dans les industries modernes de recyclage. Ces quatre étapes se composent :

- d'une première étape à froid, comportant un broyage, une élimination des poussières et des produits légers tels les papiers et les plastiques par soufflage, les matériaux magnétiques par action d'un électro-aimant et les matériaux non magnétiques par densimétrie ou par courant Foucault ;
- d'une deuxième étape à chaud, jusqu'à environ 400° C, élimine les matières organiques (huiles, graisses, vernis, peintures... ) ;
- d'une troisième étape est la fusion, elle est réalisée entre 700° C et 800° C généralement dans un four électrique ;
- d'une dernière étape est une étape de dégazage, de purification, de mise à titre et éventuellement de filtration avant solidification.

Les moules en sable laissent une empreinte rugueuse à la surface des matériaux moulés. Cette rugosité va jouer un rôle néfaste dans la tenue à la corrosion aqueuse car elle accroît la réactivité aux niveaux des pointes. Les creux peuvent être le siège de corrosion par différence de concentration. D'autres parts, le moulage par simple gravité induit la formation

de micropores sur la surface de l'aluminium due à un refroidissement trop rapide ou à un problème d'évacuation de l'air qui entraînent souvent un remplissage incomplet du moule.

Deuxième Partie :  
Résultats de la thèse

## Chapitre IV : Caractérisation des matériaux d'étude

## **I. Introduction**

La connaissance de la structure métallurgique des matériaux étudiés est un point essentiel à la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'origine des échantillons étudiés. Nous analysons ensuite les caractéristiques microgéométriques (notamment les microporosités) par microscopie optique, les compositions chimiques déterminées par spectrométrie d'émission ICP et enfin, l'analyse des phases secondaires, faite par diffraction de rayons X.

## **II. Présentation des matériaux**

Les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse ont été confectionnés à partir du matériau brut de recyclage servant à la fabrication des ustensiles de cuisine. Ils ont été élaborés dans trois ateliers de fabrication artisanale de marmites à usage culinaire de la ville de Ouagadougou. Les échantillons sont étiquetés selon l'atelier d'élaboration et la série de production comme indiqué ci-après. Les deuxièmes prélèvements dans les ateliers de ZOGONA et de TANGHIN sont faits trois mois après les premiers.

**Tableau I.1 : Désignation des échantillons**

ZOG I	Atelier artisanal de ZOGONA. Premier prélèvement.
ZOG II	Atelier artisanal de ZOGONA. Deuxième prélèvement
CISS	Atelier artisanal de CISSIN
TAN I	Atelier artisanal de TANGHIN. Premier prélèvement.
TANII	Atelier artisanal de TANGHIN Deuxième prélèvement.

Tous les échantillons ont été fabriqués suivant les techniques et les méthodologies artisanales (moules, refroidissement, décochage...), de façon à reproduire des pièces représentatives des objets fabriqués. Chaque échantillon est moulé sous forme de cylindre d'une section de 1,2 cm de diamètre et 4 mm d'épaisseur dans un moule destructible en sable puis laissé au refroidissement à la température ambiante.

## **III. Caractérisation des alliages synthétisés**

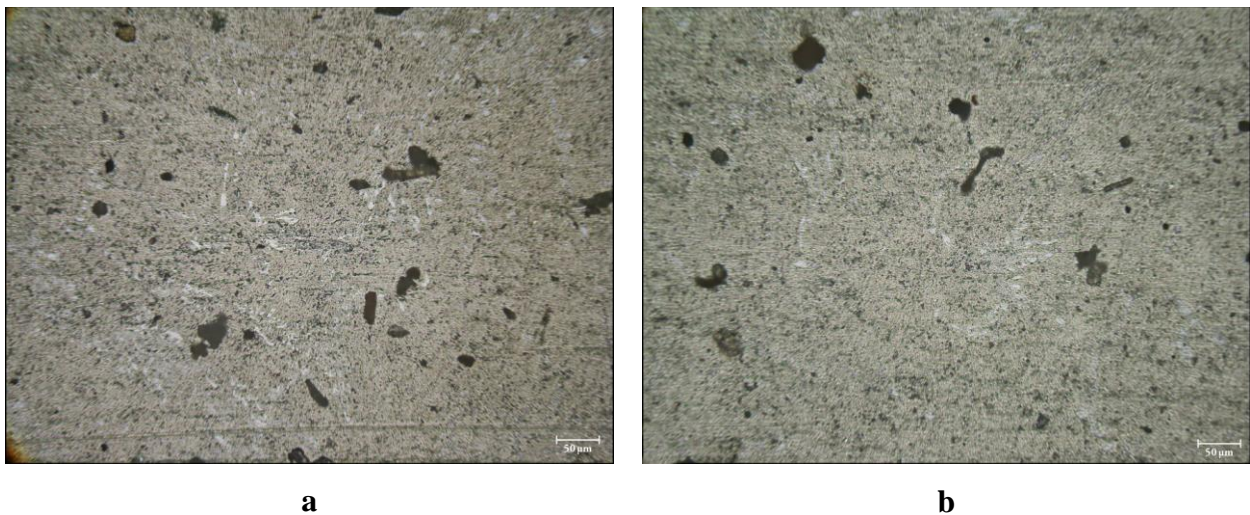
### **III.1 Aspect visuel**

Sur la figure III.3 sont représentées les images obtenues par microscopie optique des échantillons prélevés à Zogona et à Tanghin.

Les échantillons de la figure III.3 présentent un aspect métallique brillant un peu terne par rapport à celui de l'aluminium pur. Les surfaces présentent une grande rugosité observable à l'œil nu. La rugosité de surface des échantillons et des récipients fabriqués dans l'artisanat est directement liée aux irrégularités des parois du moule en contact avec le matériau moulé.

### III.2 Observations microscopiques

La topographie de surface des échantillons à l'échelle du micromètre a été étudiée par microscopie optique. L'analyse a porté d'abord sur la surface des échantillons bruts de moulage sans traitement de surface. Ces observations micrographiques représentées sur la **figure III.3** donnent une idée générale sur le profil microgéométrique des alliages élaborés dans l'artisanat.



**Figure III.3 :** *Micrographie de surface des échantillons bruts de moulage,*  
**a** (échantillon prélevé à ZOGONA)  
**b** (échantillon prélevé à TANGHIN)

On observe clairement la présence de nombreux micropores irrégulièrement répartis à la surface. Ces pores de formes et de dimensions variables sont présents dans tous les échantillons analysés. La densité moyenne des pores, dont la taille est comprise entre 5 µm et 75 µm, a été estimée à environ 8810 pores/cm<sup>2</sup> pour l'échantillon le plus poreux (échantillon prélevé à ZOGONA), et d'environ 6780 pores/cm<sup>2</sup> pour l'échantillon présentant la plus faible densité de pores (prélevé à TANGHIN). Cette densité moyenne de pores a été évaluée en comptant le nombre de pores sur une surface normalisée puis le calcul étendu à toute la plaque.



Afin d'évaluer la profondeur des pores et leur répartition dans les couches internes des matériaux, nous avons réalisé des observations micrographiques sur les surfaces des échantillons après un traitement métallographique qui a consisté à un polissage mécanique avec des papiers abrasifs en carbure de silicium, du grade 600 jusqu'au grade 4000, puis à la pâte diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Ce traitement nous permet d'analyser le profil de la structure interne des matériaux, notamment la profondeur des pores et les impuretés grossières (**figure III.4**).



**Figure III.4 :** *Vues au microscope optique de la surface polie*  
**a :** *échantillon prélevé à ZOGONA*  
**b :** *échantillon prélevé à TANGHIN*

On observe une importante diminution de la densité des pores par unité de surface. Le polissage mécanique a éliminé un grand nombre des pores observés précédemment à la surface des matériaux (figure III.3). L'analyse des pores observés sur la figure III.4 montre qu'il s'agit des continuités des pores superficiels déjà observés sur la figure III.3. Ces résultats permettent de conclure qu'en majorité les pores sont relativement peu profonds et se répartissent préférentiellement en surface. Cette topographie des surfaces dépend surtout des procédés de fabrication, notamment le moulage, qui en plus de ces micropiqûres, laisse une empreinte rugueuse des parois du moule.

Les irrégularités superficielles augmentent la surface de contact des agents corrosifs ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ). Il en résulte que la quantité de métal attaqué est plus importante que si la surface était plane, même si en chaque point la réactivité est la même. De plus, les creux et les pores peuvent être le siège de phénomènes de corrosion par différence de concentration en oxygène du milieu aqueux. En effet, lorsque la diffusion de l'oxygène est difficile en certains points



par suite de l'existence d'interstices entre deux parties de la structure, la corrosion s'y développe de façon préférentielle. Il s'agit en fait d'une corrosion par crevasses.

Par ailleurs, l'examen microscopique des échantillons polis représentés sur la figure III.4 met en évidence de nombreuses microparticules encastrées dans la matrice d'aluminium. La nature de ces microparticules n'a pu être clairement établie compte tenu du caractère aléatoire de la composition chimique des alliages étudiés, mais leur présence en grand nombre révèle un caractère très inhomogène de ces matériaux. Afin de préciser davantage la microstructure des échantillons, il nous a paru nécessaire d'analyser leur composition chimique, qui est un facteur déterminant de sa résistance à la corrosion.

#### **IV. Analyse de la composition chimique**

##### **IV.1 Technique d'analyse ICP-OES**

La composition chimique des échantillons a été analysée par la spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma). L'appareil de mesure est du type **vista series ICP-OES spectrometer**.

Chaque échantillon est mis en solution par attaque acide dans une solution d'acide chlorhydrique 50%. Avant la mise en solution, chaque pièce est prétraitée, de façon à enlever toute trace de graisse et d'oxyde natif. Elles sont donc décapées par un traitement de dégraissage (acétone, trichloréthylène) ; lavées à l'eau courante puis lavées (une minute) dans de la soude concentrée. Ensuite elles sont rincées à l'eau distillée puis lavées (une minute) dans l'acide nitrique à 10 % afin de neutraliser les restes de base et d'éliminer éventuellement l'alumine ; enfin elles sont de nouveau rincées à l'eau distillée.

Les analyses ont été effectuées sur des prélèvements de 10 ml de la solution contenant les échantillons dissouts. Pour le dosage des éléments majeurs, la solution initiale a été diluée de façon à obtenir des concentrations à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer-Lambert.

La solution de l'échantillon est injectée dans le plasma d'argon porté à très haute température (jusqu'à 8 000 K). L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 watts de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au nanomètre durant le temps de passage dans le plasma. L'échantillon introduit dans le plasma est réduit à l'état d'ions. Ces ions excités par le plasma émettent des rayonnements électromagnétiques. Le spectre global de ce rayonnement est composé d'un certain nombre de raies de longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément. Le rayonnement émis est

ensuite analysé dans un spectromètre qui sépare les différentes raies d'émission présentes. L'intensité des raies émises par l'échantillon étant proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient, cela permet d'en faire une analyse quantitative.

#### IV.2 Composition chimiques des alliages étudiés

Les teneurs en éléments majeurs des alliages étudiés sont résumés dans le tableau IV.2

**Tableau V.2:** Composition centésimales massiques des alliages

	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>	<b>Mg</b>	<b>Autres</b>
<b>ZOG I</b>	87,13	0,82	0,94	0,78	2,03	0,32	7,98
<b>ZOG II</b>	93,54	1,45	0,78	0,42	1,97	0,22	1,53
<b>CIS</b>	98,06	0,35	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	1,5
<b>TAN I</b>	98,69	0,34	0,06	0,04	0,02	0,32	0,53
<b>TAN II</b>	97,11	0,44	0,05	0,93	0,14	0,04	1,53
<b>Limites recommandées</b>	≥ 99%	≤ 2%	≤ 0,6%	≤ 0,25%	≤ 0,1%	≤ 11%	≤ 1%

Ces résultats montrent que les pourcentages en masse de l'aluminium dans tous les échantillons étudiés sont nettement inférieurs à la norme en vigueur en France et dans l'Union Européenne qui exigent une teneur minimale de 99% en aluminium pour les matériaux et objets en aluminium ou alliage d'aluminium destinés à être en contact avec des denrées, produits et boissons alimentaires. Les teneurs en cuivre dans les échantillons prélevés à ZOGONA sont supérieures à la norme recommandée ( $\leq 0,6\%$ ). En raison des incertitudes liées à la toxicité du cuivre chez les humains, cette recommandation vise à préserver la résistance à la corrosion des matériaux. Le cuivre améliore certes la résistance mécanique d'un alliage d'aluminium par formation de précipités durcissants, mais des travaux scientifiques [1] ont démontrés que l'addition de seulement 5% en atomes de cuivre dans la solution solide provoque une augmentation du potentiel libre de l'alliage d'environ 200 mV. Ces résultats montrent donc que la formation de précipités riches en cuivre conduit à des phénomènes de couplages galvaniques très importants.

Quant au zinc, trois échantillons ont des teneurs supérieures à la norme qui limite la teneur en ce métal dans le matériau de conditionnement alimentaire à un maximum de 0,25% en masse. La présence de ce métal dans les matériaux recyclés est liée à la relative abondance

de déchets de tôles ondulées. Le zinc est l'un des métaux les moins toxiques et les troubles liés à sa carence sont mieux connues et plus fréquentes que celles liées à sa toxicité. La limitation de sa teneur dans les emballages et les ustensiles en aluminium permet de préserver une bonne résistance à la corrosion.

On note également que les teneurs en étain sont hors normes dans les échantillons ZOG I et ZOG II. La température de fusion de l'étain (237 °C) est plus faible que celle de l'aluminium (660° C). La fusion des déchets contenant l'étain explique la présence de ce métal dans les matériaux recyclés.

### **IV.3 Teneurs en métaux lourds**

Le terme « métaux lourds » est réservé à l'origine au plomb, au mercure et au cadmium, mais d'autres métaux comme l'aluminium, le bismuth, le thallium possèdent les mêmes propriétés néfastes et sont reconnus toxiques (cf. chapitre II). Il est aujourd'hui scientifiquement plus juste de parler d'éléments traces toxiques et de regrouper sous ce terme tous les métaux toxiques. Par ailleurs certains oligo-éléments indispensables à petite dose et utilisés en oligothérapie, deviennent toxiques à forte concentration (chrome, nickel, manganèse, cuivre...).

Etant donné le grand intérêt social, notamment l'impact sur la santé humaine lié à l'utilisation des ustensiles dans le conditionnement des aliments, une analyse des teneurs en métaux toxiques, en plus de ceux qui sont reconnus comme tels et déjà indiqués dans le tableau précédent, a été également réalisé. En effet, les ustensiles fabriqués à base de matériaux de recyclage artisanal sont utilisés dans des conditions qui favorisent leur dégradation par attaque corrosive (milieux aqueux, haute température, aliments acides ou alcalins...). Cela a pour conséquence une relaxation des éléments constitutifs du matériau dans les aliments. Même à l'état de trace, sous forme de complexes ou d'ions libres, bon nombre de métaux ont un impact toxicologique sur l'homme du fait de la bioaccumulation de ces éléments dans des organes vitaux comme le foie, les reins, la rate... L'analyse chimique par la spectrométrie d'émission par ICP est particulièrement adaptée pour l'analyse des teneurs extrêmement faibles. Les teneurs en ces métaux sont reportées dans le **tableau IV.3**. Ces résultats montrent que les teneurs en plomb en chrome sont largement supérieures aux normes recommandées (<0,05%). De toute évidence, les ustensiles fabriqués à base de ces matériaux sont des sources potentielles de contamination de nos aliments en ces métaux.

**Tableau IV.3: Teneurs en métaux toxiques (ppm)**

	Pb	Cr	Co	Cd	Ni
<b>ZOG I</b>	2,52	0,52	0,18	0,12	2,51
<b>TAN I</b>	2,92	0,76	-	0,01	0,04
<b>CISS</b>	2,27	0,07	0,02	0,01	0,09
<b>TAN I</b>	4,11	1,72	0,03	0,01	0,07
<b>TAN II</b>	1,47	0,41	-	0,03	0,03
<b>DHT (P.C)<sup>1</sup></b>	<b>0,025</b>	<b>0,35</b>	<b>-</b>	<b>0,007</b>	<b>-</b>

Néanmoins, les connaissances acquises sur les métaux montrent qu'il existe des différences importantes entre les diverses formes ou espèces d'un même élément tant en ce qui concerne leurs caractéristiques physico-chimiques, leur comportement et devenir dans les différents milieux de l'environnement (air, eau, aliments) que leur capacité à s'accumuler ou à se transformer dans les organismes vivants et leurs propriétés écotoxicologiques ou toxicologiques. La spéciation des métaux correspond aux différentes formes chimiques sous lesquelles on peut rencontrer ces métaux. Ces éléments comme les ETM (Eléments Traces Métalliques) et les métalloïdes, peuvent être présents sous divers degrés d'oxydation et peuvent former des composés avec presque toutes les molécules présentes en solution et à l'interface solide/solution. La distribution des différentes formes chimiques de ces éléments (spéciation), détermine leur réactivité. Le risque chimique associé à la présence des métaux toxiques est étroitement lié à leur forme chimique et structurale (degré d'oxydation et le mode de complexation) et pas seulement à leur concentration.

## **V. Caractérisation des phases secondaires par diffraction de rayons X**

### **V.1 Technique de caractérisation**

La diffraction de rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines. L'appareil de mesure est un D5000 de SIEMENS. Les mesures ont été réalisées selon un montage conventionnel ( $\theta$ - $2\theta$ ). Les spectres de diffraction de rayons X représentent le nombre de coups, détectés par un compteur à scintillation, en fonction de l'angle ( $\theta$ - $2\theta$ ). L'utilisation d'un logiciel permet de caractériser les phases en présence et de calculer les paramètres de mailles élémentaires. La structure des métaux et d'alliages peut prendre, pendant leur

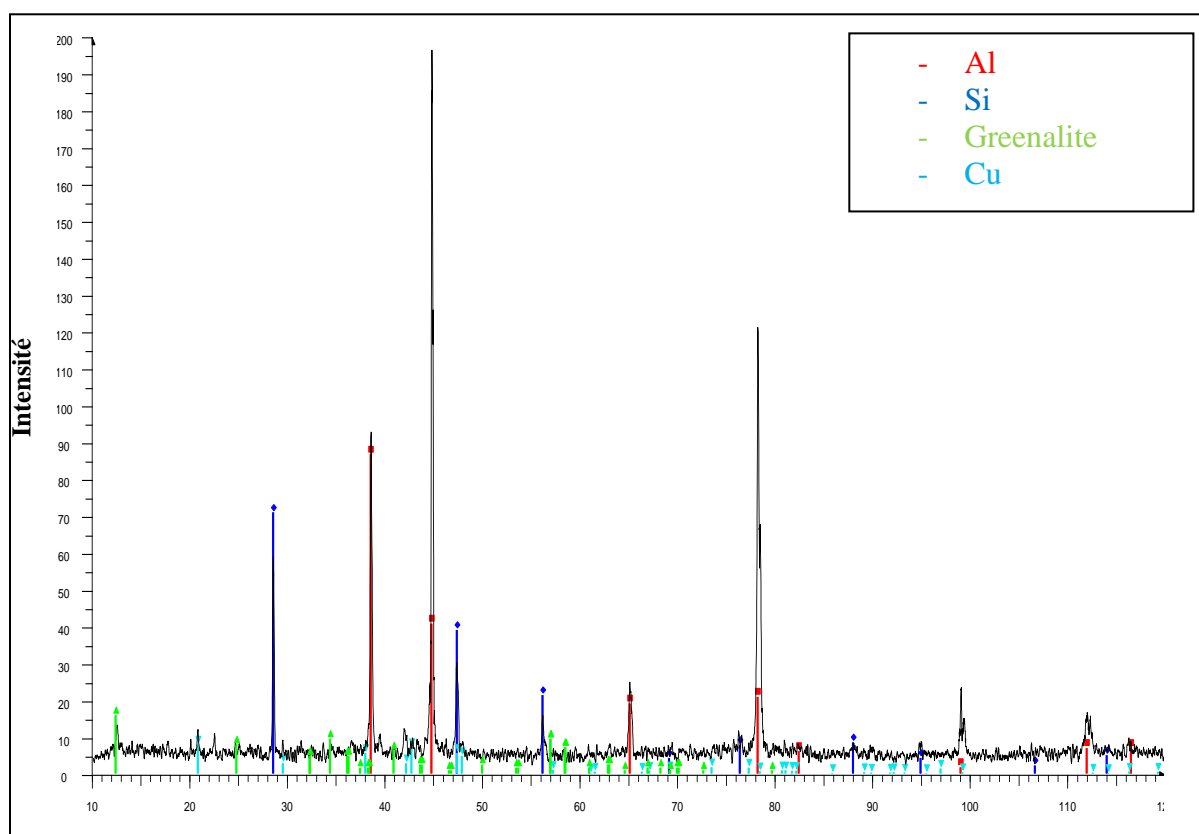
---

<sup>1</sup> DHT : Dose Hebdomadaire Tolérable par poids corporel.

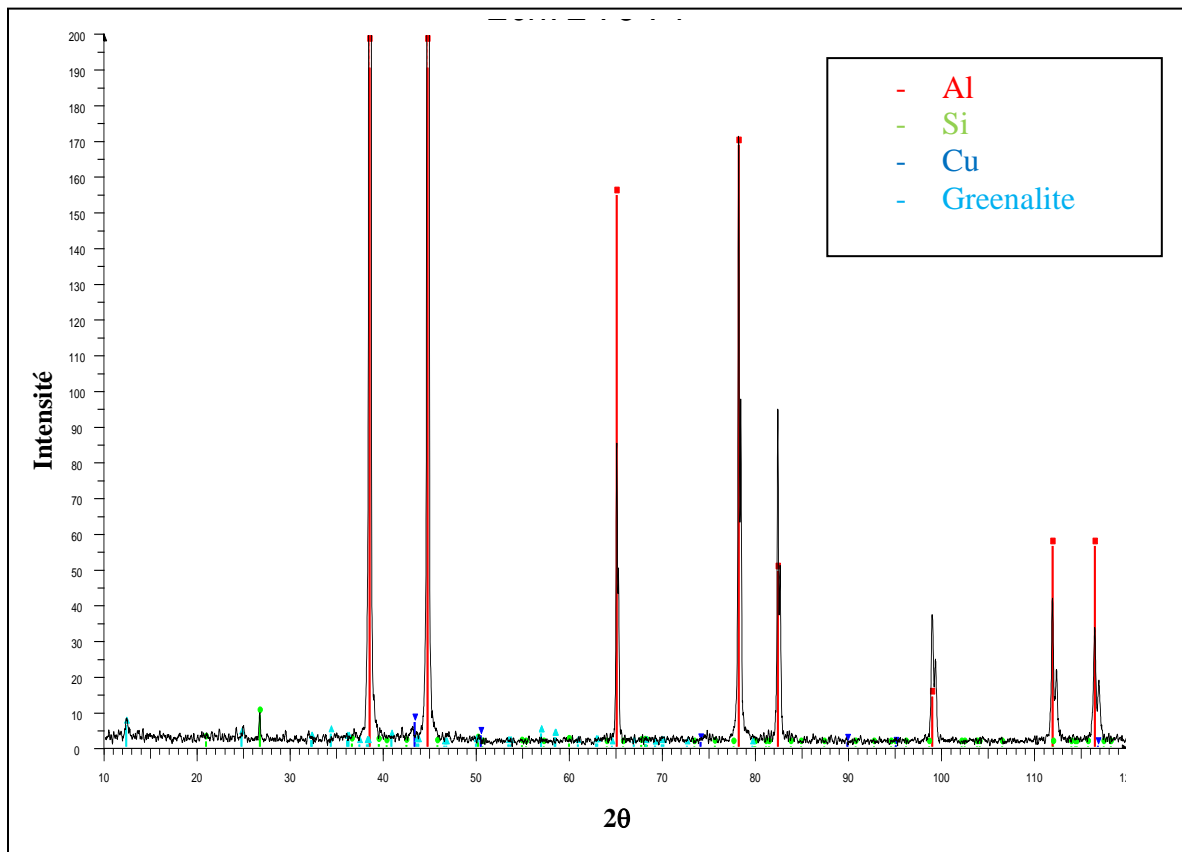
formation, une texture, c'est-à-dire une orientation cristallographique préférentielle par rapport à une direction de l'espace. La détermination des orientations préférentielles se fait habituellement par comparaison des intensités relatives des raies de diffraction des rayons X avec celles des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Cette méthode donne une idée générale de la texture de l'échantillon.

## V.2 Résultats et interprétations des spectres de RX

La diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence des phases précipitées dans tous les échantillons analysés. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur les **figures IV.5 et IV.6**. La nature de ces phases varie avec la série et l'atelier de fabrication. Mais certaines phases secondaires se retrouvent pratiquement dans tous les échantillons. Il s'agit de la greenalite ( $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), de la silice (Si) et du cuivre (Cu).



**Figure IV.5 :** *spectre de rayons X de l'échantillon ZOG I*



**Figure IV.6:** Spectre de rayon X de l'échantillon CISS

On voit clairement sur les deux figures que les raies les plus intenses sont attribuables à l'aluminium. On remarque néanmoins la présence d'autres phases : la nature de ces phases varie avec la série et l'atelier de fabrication. Mais certaines phases secondaires se retrouvent dans les deux échantillons.

Les particules intermétalliques identifiées par la diffraction de rayons X sont résumées **tableau IV.4**. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un grand nombre de spectres RX qui ne sont pas tous présentés dans ce document.

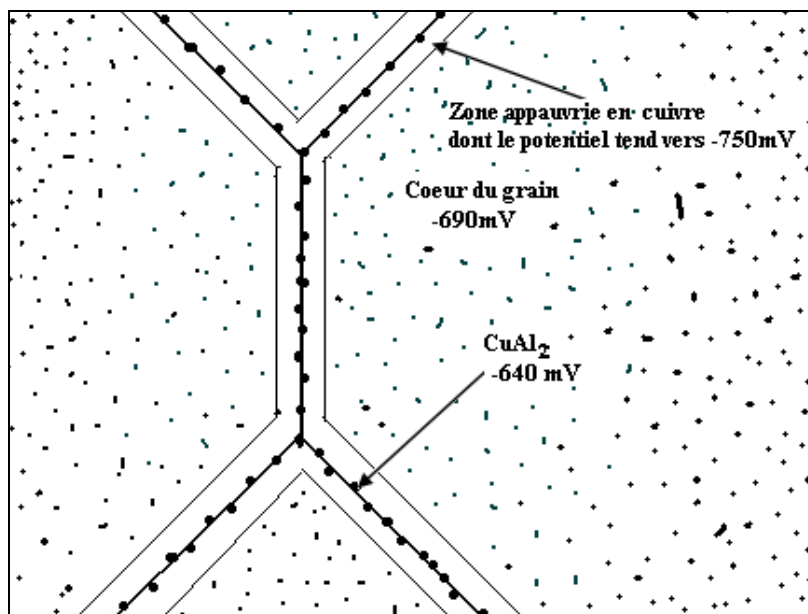
**Tableau IV. 4 :** *Particules intermétalliques*

<b>Composés</b>	<b>Formule</b>
Greenalite	$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Silice	$\text{SiO}_2$
Khatyrkite	$\text{CuAl}_2$
Nickel silicone	$\text{NiSi}_2$
Cadmium aluminium	$\text{CdAlSi}_2$
Erbium palladium	$\text{Pd}_3\text{Er}$
silice	Si
Nantokite	$\text{CuCl}$
Ferrokesterite	$\text{Cu}_4\text{FeZnSn}_2\text{S}_8$
kesterite	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La greenalite est une phase grossière, qui provient essentiellement d'impuretés présentes en faibles quantités. La précipitation de cette phase est due à la faible solubilité du fer et du silicium dans l'aluminium.

La phase  $\text{CuAl}_2$  appartient au groupe de précipités durcissants [42]. La formation de cette phase est favorisée par refroidissement lent pendant l'opération de moulage des alliages d'aluminium contenant du cuivre. Le cuivre précipite au cours du refroidissement, d'abord aux joints de grains, parce que les précipités germent plus facilement aux défauts de structure et aux lacunes abondantes aux joints de grains. Cette précipitation va diminuer la teneur en cuivre de la solution solide voisine des précipités. Dans l'étape suivante, il se forme une fine précipitation cohérente avec la matrice, produisant ainsi le durcissement structural de l'alliage. Cette précipitation ne se produira pas au voisinage des joints de grains, faute de cuivre en solution. On obtient en définitive trois phases différentes (**figure IV.7**) :

- des gros précipités  $\text{CuAl}_2$  aux joints des grains ;
- le cœur du grain ;
- la zone dénudée en précipités aux voisinages des joints de grains.



**Figure III.7 :** Schéma d'une zone frontière de grains d'un alliage dans laquelle la zone anodique est due à une déplétion en cuivre

Le potentiel de corrosion de  $\text{CuAl}_2$  est de  $-0,64 \text{ V/ECS}$  ; la zone appauvrie en cuivre dans le voisinage immédiat des précipités a un potentiel de corrosion de  $-0,75\text{V/ECS}$ . Cette zone appauvrie en cuivre constitue une phase anodique qui se dissout préférentiellement, conduisant à la corrosion intergranulaire [11, 14, 18].

## VI. Conclusion

Le recyclage des déchets d'aluminium présente des intérêts incontestables : réduction des déchets dans l'environnement, créations d'emplois... Cependant les techniques de recyclage exclusivement artisanales ne permettent pas d'obtenir des matériaux de bonne qualité. En effet, ces matériaux présentent des surfaces très rugueuses parce que les moules utilisés pour la mise en forme sont confectionnés en sable qui laisse cette empreinte rugueuse sur toute la surface.

Les observations microscopiques ont révélé une forte densité de micropores à la surface du matériau brut de recyclage. Mais ces micropores semblent ne pas affecter les couches internes puisque l'examen micrographique sur une surface polie montre une disparition des micropores observés en surface.

La forte concentration des éléments autres que Al, les techniques de refroidissements non maîtrisées conduisent à des alliages non homogènes et à la précipitation de phases secondaires qui pourraient jouer un rôle crucial dans les processus de corrosion.



Par ailleurs, l'analyse chimique a mis en évidence la présence d'éléments toxiques à des teneurs très souvent supérieures aux normes recommandées pour la confection de matériaux servant au conditionnement alimentaire. Cela pose donc une sérieuse inquiétude quant à la compatibilité alimentaire des matériaux recyclés dans l'artisanat. La contamination des aliments en métaux toxiques est étroitement liée à des phénomènes de corrosion lorsque les aliments présentent une certaine agressivité sur le matériau (acidité, salinité, alcalinité...). Dans la suite, nous allons analyser le comportement à la corrosion des alliages.

## Chapitre V : Techniques expérimentales

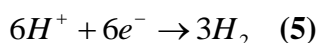
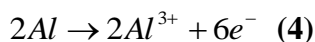
## **I. Technique d'évaluation de la corrosion par perte de masse**

### **I.1 Introduction**

Deux principales méthodes peuvent être mises en œuvre pour l'étude de la corrosion par perte de matière :

- la mesure du volume de dihydrogène dégagé durant l'essai d'immersion ;
- la perte de masse de l'échantillon.

Le dégagement du dihydrogène correspond à la réaction cathodique de réduction des protons  $H^+$ . Il est directement proportionnel à la réaction de dissolution de l'aluminium en milieu désaéré : l'oxydation de l'aluminium s'accompagne de la libération de d'électrons qui permettent la réduction de protons en dihydrogène comme suit:



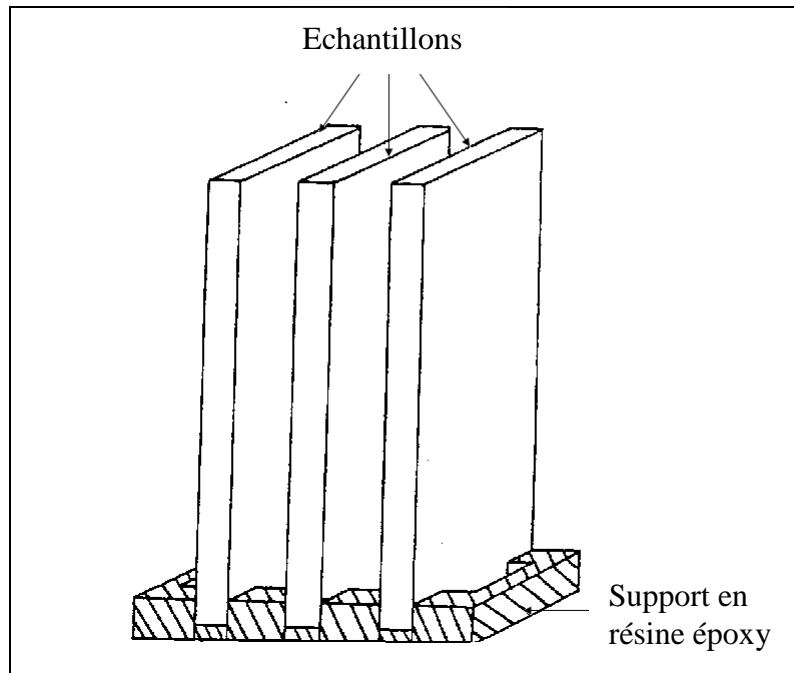
Cette mesure est cependant limitée aux couplages galvaniques contrôlés par la réaction de réduction des protons. En milieu aéré peu acide, la force motrice de la réaction galvanique est la réduction du dioxygène en ions hydroxydes, ce qui modifie la répartition des électrons issus de l'oxydation de l'aluminium. Une partie des électrons est en effet utilisée pour la formation des ions  $OH^-$  qui précipitent ensuite en hydroxyde d'aluminium. Le volume de dihydrogène dégagé n'est plus représentatif de la cinétique de corrosion.

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de corrosion. L'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation de la quantité de métal dissous lors de la réaction anodique, durant l'immersion. L'inconvénient de cette technique de mesure est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités d'hydroxyde d'aluminium accrochés à la surface.

### **I.2 Mise en œuvre expérimentale de la mesure de perte de masse**

#### **I.2.1 Les échantillons métalliques**

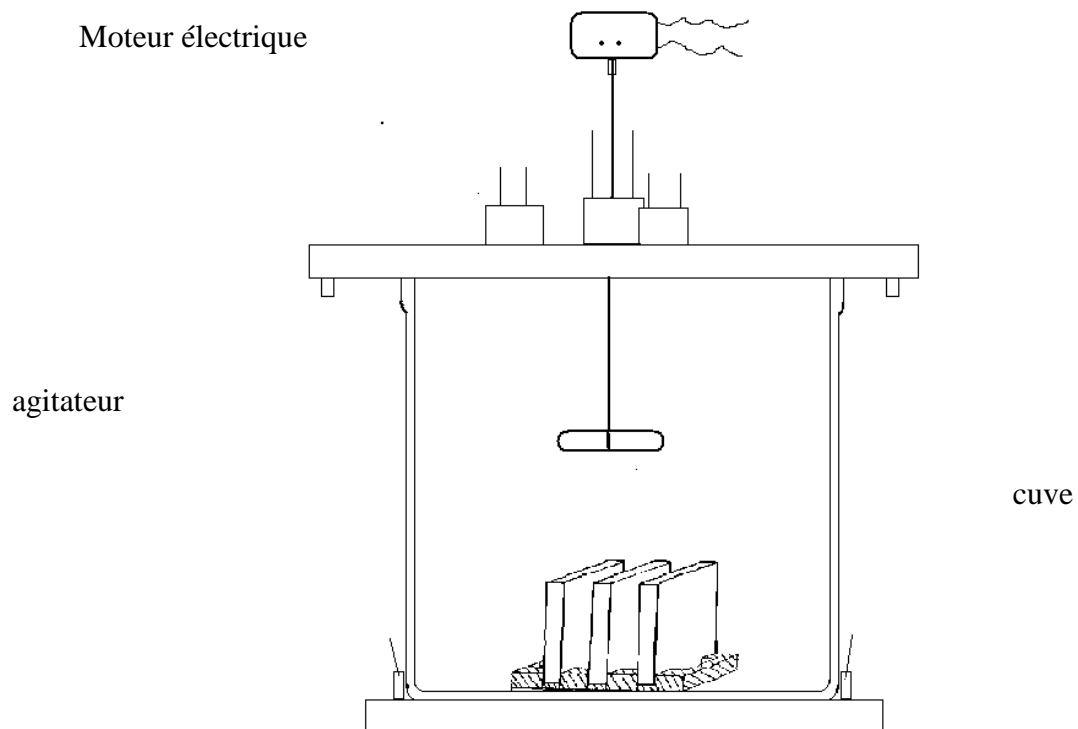
Les échantillons métalliques utilisés dans ce test ont été moulés sous forme de pièces rectangulaires de dimension 4 cm × 3cm, épaisseur 3mm. La surface des échantillons est frottée avec du papier abrasif de grade 320 et les arêtes soigneusement lissées. Après la préparation des surfaces, les échantillons sont pesés et assemblés comme l'indique la figure V.1.



**Figure V. 1 :** *Disposition des échantillons sur le support de résine époxy*

### **I.2.2 Cellule d'essai**

L'assemblage est disposé au fond d'une cuve en pyrex (figure V.2) et totalement immergé dans une solution corrosive non désaérée, celle-ci étant continuellement agitée pendant toute la période d'essai par un moteur électrique.



**Figure V.2 :** *Cellule d'étude de perte de masse*

### **I.2.3 Procédure**

La durée de chaque essai est de 45 jours. A la fin de chaque essai, les échantillons sont désassemblés immédiatement et brossés avec une brosse humide en coton pour éliminer les produits de corrosion superficiels. Pour éliminer les couches d'oxydes tenaces, chaque échantillon est plongé pendant 5 minutes dans une solution à 10% d'acide orthophosphorique chauffée à 80° C, rincé à l'eau distillée puis brossé légèrement avec la brosse souple et à nouveau rincé à l'eau. Pour les films persistants, l'échantillon est plongé pendant une minute dans une solution d'acide nitrique concentré et le traitement précédant est repris depuis le début.

Après chacun de ces traitements, les échantillons sont rincés abondamment à l'eau puis à l'acétone. Ils sont complètement séchés et pesés. Les pesages sont réalisés avec une balance analytique de marque A&D, de la série GR et de modèle 202 dont la résolution est de 0,00001g.

Il est nécessaire de déterminer la perte de masse subie par les échantillons due à la procédure de nettoyage elle-même. Pour déterminer cette perte de masse, un échantillon non testé est pesé et traité selon la procédure de nettoyage post-opératoire. Il est ensuite pesé une nouvelle fois. La différence entre les deux valeurs est le facteur de perte par nettoyage (**fcl**). Cette perte de masse sera déduite de celle mesurée en fin de test ; on obtiendra le changement de masse effectif dû à l'action corrosive.

$$\text{Perte de masse effective} = \text{perte de masse mesurée} - \text{fcl}$$

## **II. Méthodes électrochimiques**

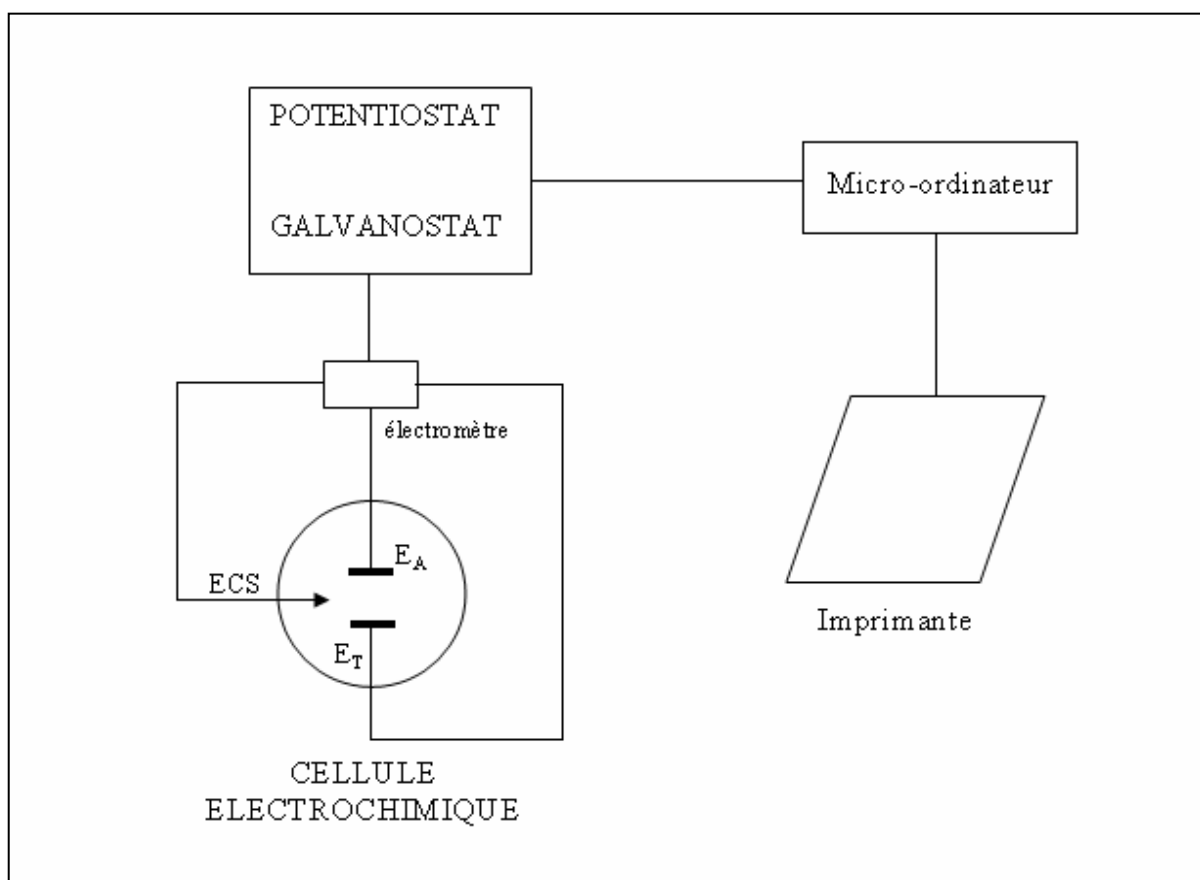
### **II.1 Introduction**

### **II.2 Appareillages**

Le dispositif électrochimique utilisé pour notre étude de la corrosion est constitué d'une cellule d'essai, d'une chaîne d'acquisition des paramètres électrochimiques. Ce dispositif est représenté sur **la figure V.3** et schématisé sur **la figure V.4**



**Figure V.3 :** Dispositif électrochimique d'étude de corrosion



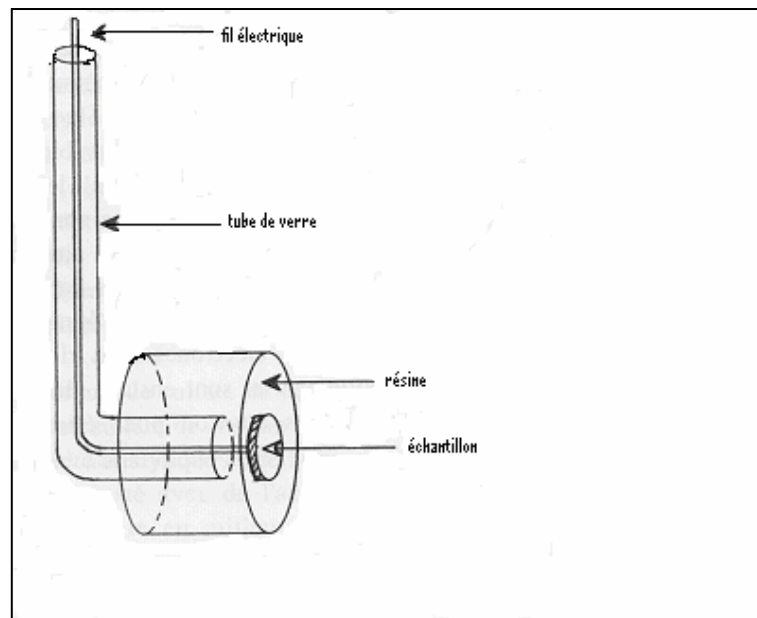
**Figure V.4 :** Représentation schématique du dispositif expérimental

### II.2.1. La cellule électrochimique

La cellule de mesure est constituée d'une cuve en pyrex d'un volume utile de 300 ml surmontée d'un couvercle en téflon percé de six orifices permettant le passage des électrodes et les tubes de désaération.

Tous les essais électrochimiques ont été effectués en utilisant le montage classique à trois électrodes (**Figure V.3**). Celles-ci sont respectivement :

- **Une électrode travail ( $E_T$ )** constituée de l'échantillon à étudier, enrobé dans une résine ne laissant apparaître que la surface utile. Le contact électrique est assuré sur la face arrière par collage à la laque d'argent et d'un fil électrique en cuivre protégé par un verre coudé (**figure V.5**).



**Figure V.5 :** *Electrode de travail*

- **Une contre-électrode ( $E_A$ )** en métal noble. Nous avons utilisé une contre-électrode en platine de surface totale  $20 \text{ cm}^2$ . Elle est disposée parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.
- **Une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS)**. Elle permet de mesurer le potentiel imposé à l'électrode de travail. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (**ENH**) est de  $241 \text{ mV}$  à  $25^\circ \text{ C}$ .

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat, relié à un micro-ordinateur. Le potentiostat-galvanostat impose une variation de courant (ou de potentiel) et mesure la

réponse en potentiel (ou en courant). Le micro-ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et de traiter les données.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée.

## **II.2.2 Acquisition et traitement informatique des données**

L'interfaçage des dispositifs électrochimiques avec un ordinateur, permet une grande souplesse dans l'acquisition et le traitement des données expérimentales. L'appareillage utilisé est un ensemble potentiostat-galvanostat interfacé à un analyseur de fréquence **SI 1280B** de SOLARTRON.

Les logiciels distribués par SOLARTRON que nous avons utilisés, sont les suivants :

- pour les tests en courant continu : CorrWare (acquisition des données) ; CorrView (traitement des données) ;
- pour les tests en courant alternatif : Zplot (acquisition des données) et Zview (traitement des données et modélisation à partir de circuits électriques équivalents).

## **II.3 Méthodes stationnaires (ou en courant continu)**

### **II.3.1 Suivi de l'évolution du potentiel mixte.**

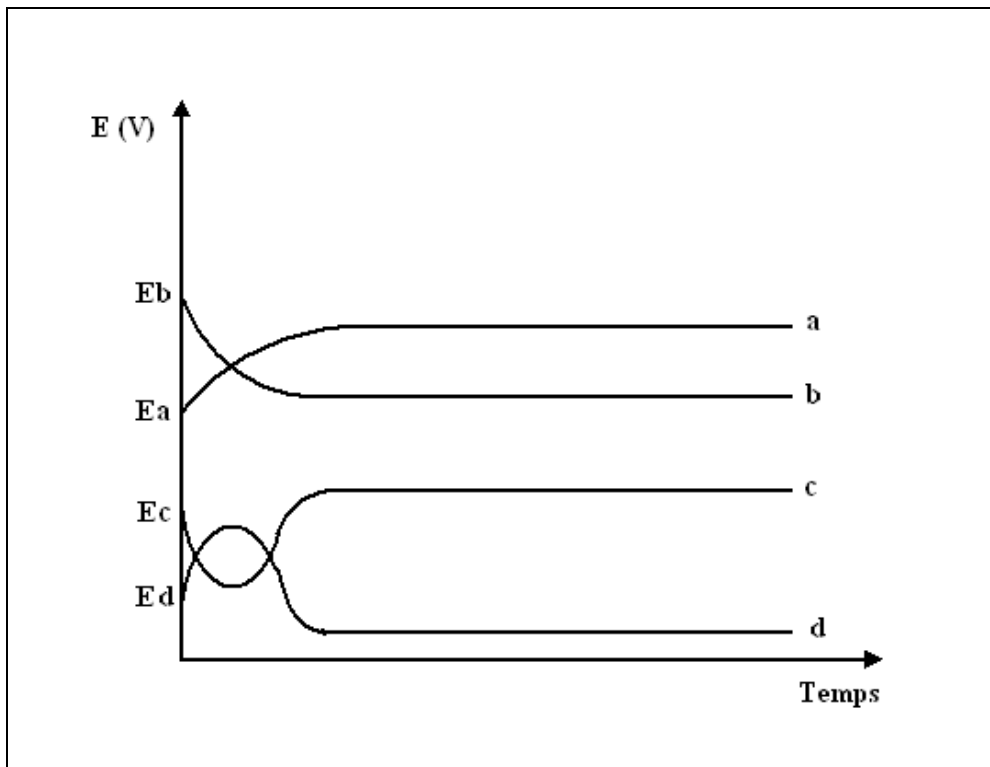
Le suivi du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une idée première du comportement de la surface en milieu (corrosion, formation d'une couche passive...) et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés des courbes de polarisation potentiodynamiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Egalement appelé potentiel en circuit ouvert, potentiel d'abandon ou encore potentiel mixte dans le cas des alliages, il n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. En effet, dans la plupart des cas, l'électrolyte ne contient pas les ions du métal étudié et, d'autre part, la formation éventuelle d'un produit de corrosion insoluble modifie l'interface métal-électrolyte pendant une durée variable avec le système considéré. La **figure V.6** montre quatre exemples d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion :

- Sur la courbe **a**, le potentiel augmente puis se stabilise. Il peut s'agir de la passivation d'un métal c'est-à-dire la formation d'une couche protectrice ;
- Pour la courbe **b**, le potentiel diminue puis se stabilise, il peut s'agir d'une corrosion continue d'un métal ;
- Pour la courbe **c**, le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise, il peut s'agir de la destruction d'une couche passive préexistante suivi



d'une passivation du métal par un agent oxydant de la solution. Ce pourrait être l'exemple de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , moyennement concentrée : l'ion  $\text{H}^+$  détruit la couche passive de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , préexistante puis l'ion  $\text{NO}_3^-$  oxyde à nouveau le métal en alumine. Cette nouvelle protection fait remonter la valeur du potentiel [42] ;

- Pour la courbe **d**, le potentiel augmente puis diminue et se stabilise. Il peut s'agir de la formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrolyte suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûres.



**Figure V. 6 :** courbes théoriques d'évolution de potentiel d'abandon au cours du temps

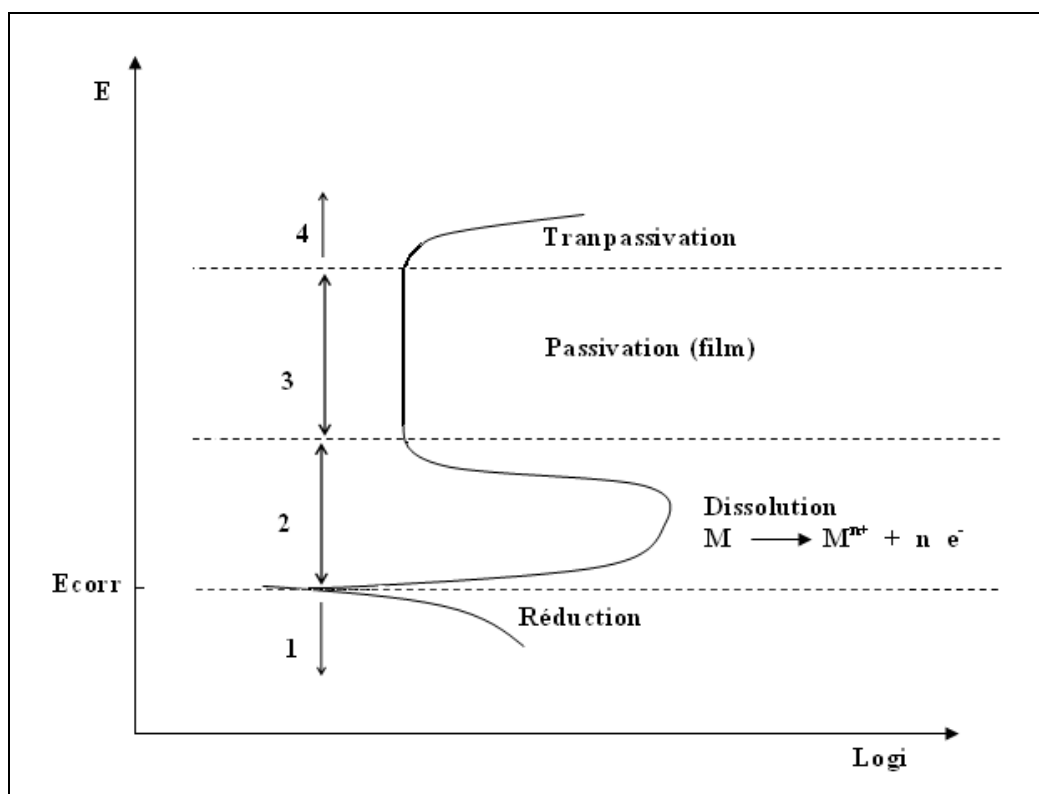
Ainsi, le suivi de l'évolution du potentiel mixte (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion permet d'évaluer la sévérité potentielle du processus de dégradation d'un matériau dans une solution donnée.

### II.3.2 Test de polarisation potentiodynamique

Les tests de polarisation potentiodynamique consistent à étudier la variation du courant provoquée par un balayage en potentiel. Le balayage s'effectue depuis les potentiels cathodiques (plus négatif que le potentiel à courant nul) vers les potentiels anodiques. La

connaissance de ces courbes permet d'identifier les différents domaines de potentiel où ont lieu les phénomènes caractérisant le matériau ou la solution. Il s'agit de la réduction de la solution, de la dissolution active du matériau (corrosion), de la passivation éventuelle (protection par un film d'oxyde) et de la transpassivation (phénomène complexe pouvant traduire une nouvelle réaction électrochimique ou une dégradation du film passif). Les vitesses de balayage doivent être suffisamment lentes, de façon à ne pas trop s'écarter de l'état quasi-stationnaire.

La **figure V.7** nous donne un exemple de courbe de polarisation correspondant à un cas classique : celui d'un métal passivable.



**Figure V.7:** courbe de polarisation potentiodynamique théorique

On peut distinguer quatre domaines de potentiel :

- le domaine 1 où se produit la réaction cathodique : dégagement de l'hydrogène  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ . (6) ;
- le domaine 2 où se produit la dissolution anodique. Cette dissolution anodique diminue très fortement au delà du potentiel  $E_p$  appelé potentiel de FLADE (potentiel de transition entre l'état passif et l'état actif) [43] ;

- on a ensuite le domaine de passivité 3. Dans ce domaine de potentiel le métal se recouvre d'un film protecteur : l'intensité du courant de corrosion se trouve de ce fait très fortement diminuée et se stabilise ;
- le domaine 4 est appelé « transpassif ».

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité du courant  $\log I$  exprimé en  $A/cm^2$ , en fonction du potentiel appliqué  $E$  exprimé en V/ECS. Dans notre cas nous avons effectué le balayage en potentiel depuis les potentiels cathodiques (300mV plus négatifs que le potentiel de corrosion) vers les potentiels anodiques, à une vitesse de balayage de 0,5, 2 ou 5 mV/s selon le cas.

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

- une branche anodique qui correspond à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation (corrosion du métal par exemple).
- une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  (6), réduction de l'oxygène dissous par exemples.

Une mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est effectuée pour différentes durées d'immersion et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

### **II.3.3 Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) au cours du temps**

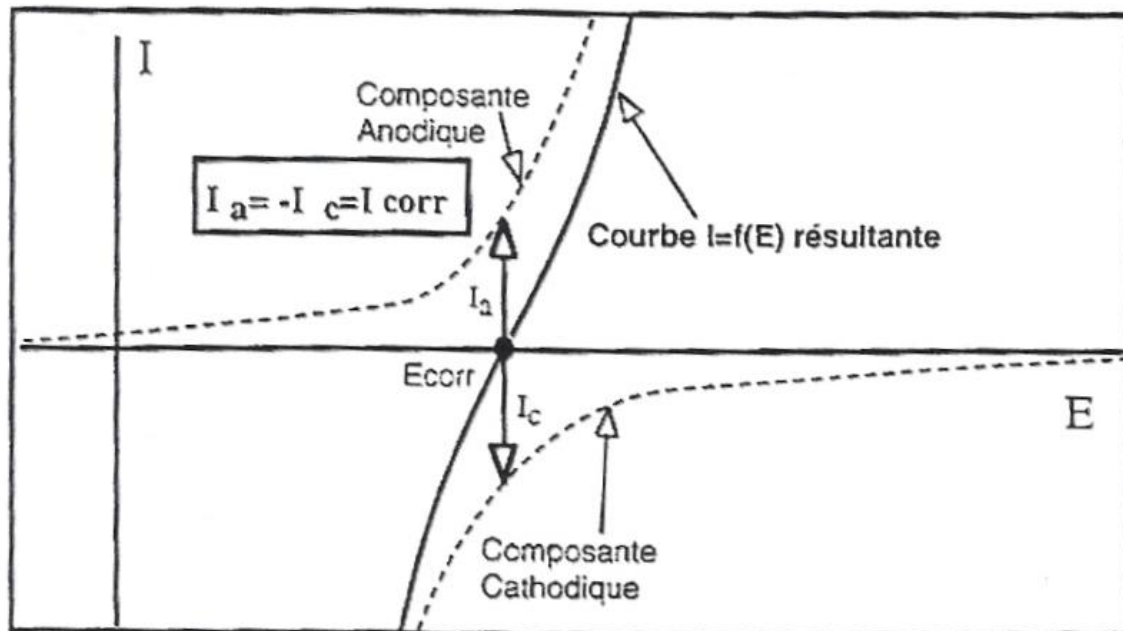
La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/solution. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon. La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente de la courbe de polarisation  $i = f(E)$  au voisinage de  $E_{cor}$ .

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad (7)$$

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Concrètement, pour calculer  $R_p$ , on effectue une mesure potentiodynamique avec une variation de potentiel de -20 mV à 20 mV par rapport au potentiel de corrosion et on mesure le courant résultant. Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus  $R_p$  est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

### Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée par l'extrapolation des courbes intensité-potentiel. **figure V.8** ci-dessous [44, 45].



**Figure V. 8 :** Composantes anodiques et cathodique et courbe  $i = f(E)$  au voisinage de  $E_{corr}$

La détermination par un procédé indirect de la valeur de  $I_{cor}$  a donné lieu à un grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et Coll. qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont basées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspondent le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que  $E_{cor}$  est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer  $I_{cor}$  à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodique et cathodique contribuent de manière appréciable au courant global. La première méthode est une méthode d'extrapolation, la deuxième une méthode locale. Toutes les deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires  $I = f(E)$  : loi de Tafel

#### La première méthode de Stern

Il s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la **figure V.9** [12]

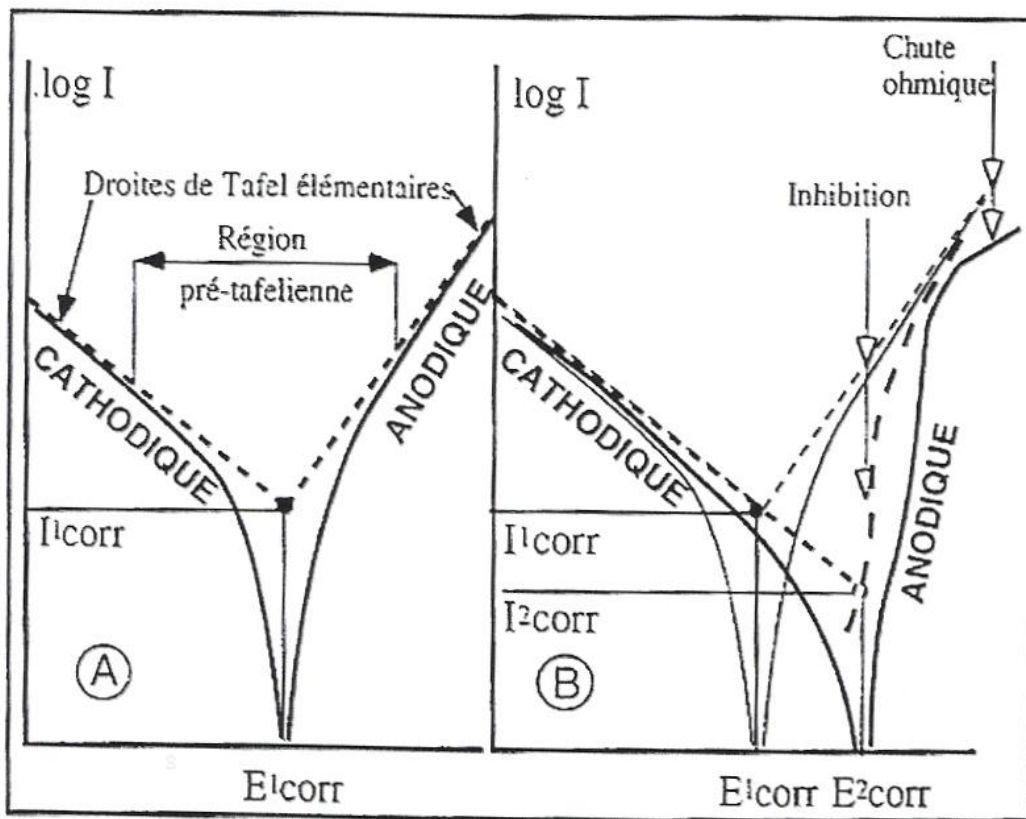


Figure V.9 : Première méthode de Stern

A : Détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ( $\log I, E$ ).

B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne ou par chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à  $E_{corr}$  donne  $I_{corr}$ .

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan ( $\log I, E$ ) aboutit au point ( $I_{corr}, E_{corr}$ ). L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous. L'ensemble des conditions est cependant assez contraignant : lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant de composante anodique parasite [45].

Les difficultés de mise en œuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, rôle du transport de matière, changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires

anodiques et cathodiques en fonction du potentiel, la formation de films superficiels plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation [46].

L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'extrapolant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de  $E_{corr}$  [47, 48].

#### La seconde méthode de Stern

Elle est également connue sous le nom de polarisation ou résistance de polarisation. Elle permet de calculer le courant de corrosion à partir d'une seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de  $E_{corr}$  : la résistance de polarisation  $R_p$ , pente de la courbe  $I = f(E)$  au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (8)$$

L'hypothèse de lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodique et cathodique et la tension  $E$ , traduisant le rôle déterminant de transfert de charge permet d'établir la relation de Stern et Geary [49, 50] :

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p (B_a + B_c)} \quad (9)$$

Où  $B_a$  et  $B_c$  sont les exposants des lois de Tafel écrites sous la forme [51, 52]:

$$\text{anodique : } I_a = I_{corr} \exp B_a (E - E_{corr}) \quad (10)$$

et

$$\text{cathodique : } I_c = -I_{corr} \exp B_c (E - E_{corr}) \quad (11) \text{ avec } B_c < 0.$$

Notons que les constantes  $B_a$  et  $B_c$  (unité  $V^{-1}$ ) sont reliés aux « pentes de Tafel » traditionnelles  $b_a$  et  $b_c$  (unité :  $V/\text{unité de } \log_{10} I$ ) par :

$$|B| = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b} \quad (12)$$

Une méthode indicatrice de la détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour les simples réactions de transfert de charges [53-54].

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} = \frac{K}{R_p} \quad (13)$$

Où  $b_a$  et  $b_c$  sont les coefficients anodique et cathodique de Tafel, tandis que la résistance de polarisation  $R_p$  est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (14)$$

La détermination de  $R_p$  est effectuée de préférence par un balayage potentiodynamique au voisinage du potentiel de corrosion, afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation.

Lorsque le processus est sous contrôle diffusionnel,  $b_c$  est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à [55, 56] :

$$I_{corr} = \frac{b_a}{2,3R_p} \quad (15)$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge  $b_a$  est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{b_c}{2,3R_p} \quad (16)$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet également d'accéder à la valeur de la résistance de polarisation qui dans ce cas est définie comme :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow \infty} R_e(Z_f)E \quad (17)$$

$R_e(Z_f)E$  correspond à la partie réelle de l'impédance complexe  $Z_f$  au potentiel  $E$  et  $\omega$  représente la fréquence du signal sinusoïdal ( $\omega = 2\pi f$ ).

Dans certains systèmes électrochimiques notamment en présence de plusieurs constantes de temps et de comportement inductif, il semble que la résistance de transfert de charge et non la résistance de polarisation devrait être considérée pour le calcul de la vitesse de corrosion. La formule de Stern et Geary s'écrit alors [57, 58] :

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_{ct}} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (18)$$

$B$  est appelé coefficient de Stern-Geary, variant entre 13 et 17,4 mV.dec<sup>-1</sup> pour l'aluminium ; entre 17,4 mV.dec<sup>-1</sup> et 26,1 mV.dec<sup>-1</sup> pour le fer et le zinc. Une valeur moyenne de 17,5 mV.dec<sup>-1</sup> est généralement utilisée dans les calculs de  $I_{corr}$  et c'est cette valeur que nous avons utilisée dans nos calculs. La vitesse de corrosion est alors donnée par l'équation suivante [59]:

$$V_{corr} = \frac{l}{t} = \frac{A \cdot I_{corr}}{nF\rho} \quad (19)$$

Où  $l$  est l'épaisseur de métal dissous en cm,  $t$  est la durée de l'essai,  $A$  la masse molaire du métal (g.mol<sup>-1</sup>),  $I_{corr}$  la densité du courant de corrosion (A.cm<sup>-2</sup>),  $F$  est la constante de Faraday (96500C) et  $\rho$  la densité du métal en g/cm<sup>-3</sup>.

## II.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### II.4.1 Définition et principes

La technique de mesure d'impédance électrochimique est utilisée pour l'étude de diverses interfaces électrode-électrolyte. Le principe général consiste à porter l'électrode à un potentiel constant  $E_0$  et à lui superposer une tension alternative de fréquence  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ) et d'amplitude faible  $\Delta E$ . On étudie alors la réponse en intensité  $I$  qui possède une amplitude  $\Delta I$ , et qui est déphasée par rapport au potentiel d'un angle  $\varphi$  [61 ; 62].

On a :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (22)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (23)$$

$$|Z|(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E \sin(\omega t)}{\Delta I \sin(\omega t + \varphi)} \quad (24)$$

$$Z' = Z_{\text{réel}} \text{ et } Z'' = Z_{\text{imaginaire}}$$

Diverses représentations sont possibles pour le tracé des courbes d'impédance, mais les plus utilisées sont, pour un circuit équivalent de la **figure V.10** :

- la représentation de Nyquist (figure V.11): On trace la partie imaginaire de l'impédance  $Z_{\text{im}}$  en fonction de la partie réel  $Z_{\text{réel}}$   $-Z_{\text{im}} = f(Z_{\text{réel}})$  ;
- la représentation de Bode-Module (figure IV.12 a), on trace le module de l'impédance en fonction de la fréquence :  $\log|Z| = f(\log f)$  ;
- la représentation de Bode-Phase (figure V.12 b), où l'on trace l'angle de déphasage en fonction de la fréquence :  $\Phi = f(\log f)$ .

Une cellule électrochimique peut être représentée parfois par un modèle construit à partir de dipôles purement électroniques. Dans ce cas, l'interface d'une électrode pendant une réaction électrochimique fonctionne comme un circuit électrique plus ou moins complexe. Les données expérimentales peuvent être comparées au résultat d'une simulation mathématique basée sur une théorie et un modèle physique. Si la corrélation est suffisante on peut déduire les valeurs de chaque composant du circuit équivalent.



Généralement le circuit électrochimique est constitué de résistances, de capacités, d'éléments de phase constante (CPE) et d'éléments inductifs. L'élément à phase constante est défini par [63, 65] :

$$Z = \frac{1}{Q}(j\omega)^{-n} \quad (25)$$

avec  $-1 < n < 1$   $Q$  est exprimé en  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$

Il représente une série d'élément suivant les valeurs de  $n$  :

Pour  $n = -1$ , la CPE représente une inductance ; pour  $n = 0$  une résistance pure ; pour  $n = 0,5$  une impédance dite de Warburg ; et pour  $n = 1$  une capacité.

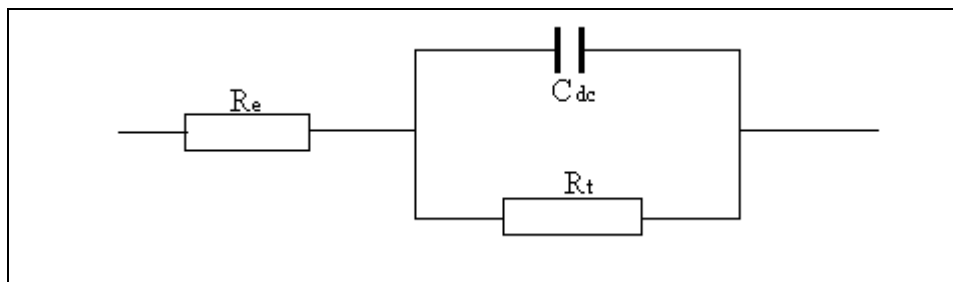


Figure V. 10 : Circuit électrique équivalent

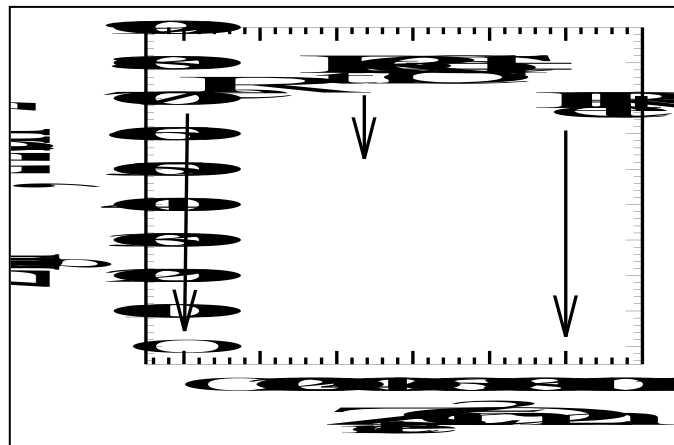
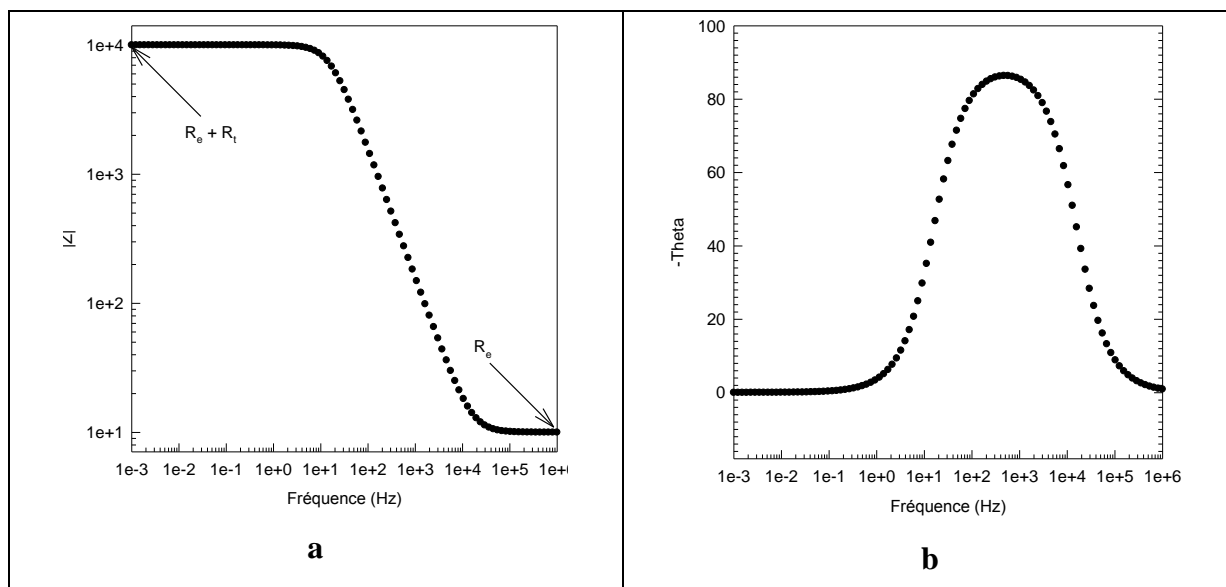


Figure V. 11 : représentation de Nyquist,



**Figure V.12 :** Représentations dans le modèle de Bode  
**a :** représentation Bode-Module  
**b :** représentation Bode-Phase

Les mesures d'impédance (en courant alternatif) permettent ainsi d'obtenir des informations aussi bien sur la cinétique et les mécanismes des systèmes électrochimiques étudiés que sur les caractéristiques des diverses interfaces électrode-électrolyte. C'est la raison pour laquelle cette technique est utilisée dans des domaines aussi variés que la cinétique électrochimique et la corrosion.

#### II.4.2 Mise en œuvre

Dans la pratique, une mesure d'impédance électrochimique peut s'effectuer en divers points ( $E_0$ ,  $I_0$ ) stationnaires de la courbe de polarisation ; on surimpose alors au potentiel  $E_0$  une tension alternative de fréquence  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ) et de faible amplitude ( $\Delta E$ ). L'étude de la réponse en intensité qui est aussi sinusoïdale et d'amplitude  $\Delta I$  montre que celle-ci est déphasée par rapport au potentiel d'un angle  $\phi$ . En faisant varier la fréquence de mesure, il y a pour chaque fréquence une valeur de l'impédance qui sera définie par son module  $|Z| = |\Delta E| / |\Delta I|$  et son déphasage  $\phi$ . L'ensemble de ces valeurs constitue le diagramme d'impédance effectué en un point de la courbe de polarisation.

### III. Conclusion

Ces techniques d'analyses électrochimiques vont être utilisées pour l'étude de la corrosion des alliages d'aluminium fabriqués localement dans l'artisanat.

La mesure de perte de masse permettra d'estimer la masse de métal dissous lors de la réaction anodique pendant l'immersion. Ces mesures permettront de comparer la vitesse de dissolution des alliages artisanaux à celles des alliages modernes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique s'avère nécessaire pour analyser les évolutions locales de corrosion, accéder aux mécanismes de dégradation de ces matériaux, modéliser ces phénomènes et estimer les vitesses de corrosion.

## Chapitre VI : Résultats des tests de corrosion

## I. Résultats de mesures de perte de masse

### I.1 Résultats des pertes de masse par nettoyage

Pour chaque échantillon, cinq essais sont effectués. Les résultats ainsi que la moyenne des cinq essais sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau VI.1:** Facteur de perte de masse par nettoyage en mg

Essai	ZOG I	ZOG II	CIS	TAN I	TAN II
1	7,3	7,2	7,1	6,9	7,1
2	7,1	7,1	7,2	7	7,2
3	7,2	7,2	7,0	7,1	7,1
4	7,3	7,2	7,1	7	7,2
5	7,3	7,2	7,1	7,1	7,1
<b>moyennes des essais</b>	$7,2 \pm 1$	$7,2 \pm 1$	$7,2 \pm 1$	$7,2 \pm 1$	$7,2 \pm 1$

### II.2 Résultats des mesures de perte de masse

Les mesures de perte de masse des échantillons ont été réalisées en fonction de la durée d'immersion dans trois solutions :

- Une solution  $S_1$  de  $Na_2SO_4$ , 0,5 M ; de pH = 4 ajusté avec de l'acide sulfurique ;
- Une solution  $S_2$  de  $Na_2SO_4$  0,5 M ; de pH = 8 ajusté à l'aide d'une solution concentrée de soude.

Toutes ces solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et des produits de pureté analytique.

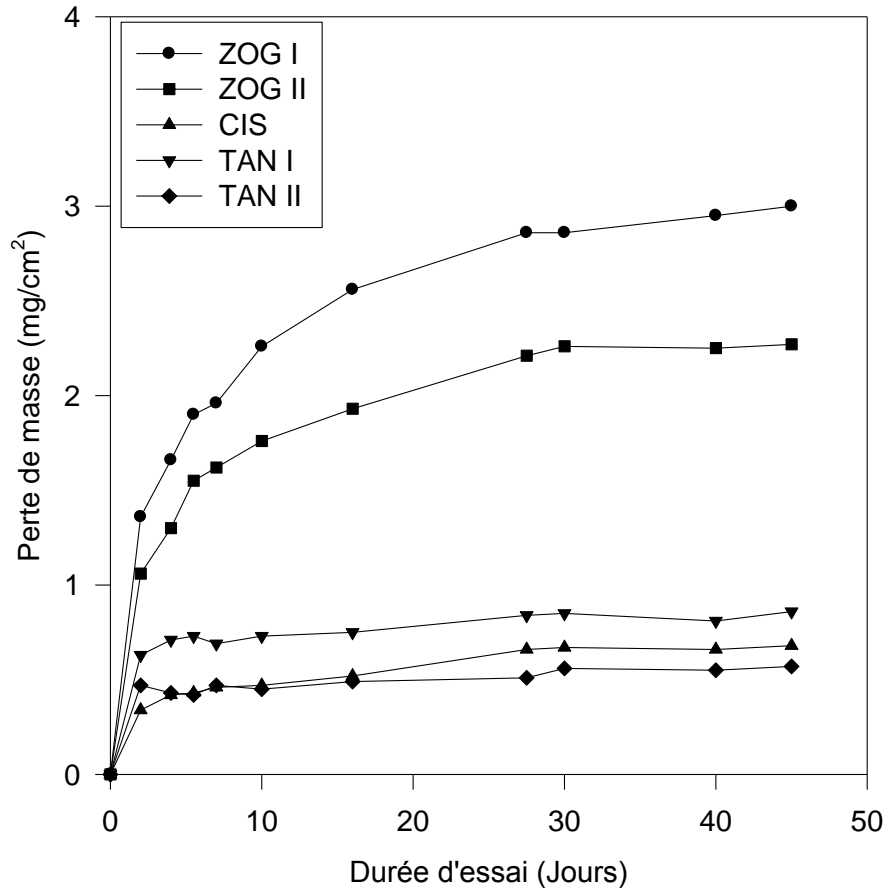
La figure VI.1 montre les pertes de masse des échantillons analysés en fonction de la durée d'immersion dans la solution  $S_1$ . Les courbes ont une allure similaire pour les échantillons **TAN I**, **TAN II** et **CIS**. On en déduit que leurs comportements à la corrosion sont quasi-identiques. Les échantillons ZOGI et ZOGII se détachent des autres en donnant des pertes de masse plus importantes. Cependant la perte de masse de l'échantillon ZOGI est supérieure à celle de l'échantillon ZOGII. Ces résultats montrent que la perte de masse de tous les échantillons croît avec la durée d'immersion. Par ailleurs, la perte de masse est plus importante pour les échantillons où les teneurs en aluminium sont les plus faibles (Tableau IV.2). On déduit que la résistance des échantillons à l'attaque corrosive diminue avec la teneur en aluminium. Les matériaux les moins résistants sont les échantillons élaborés dans l'atelier artisanal de ZOGONA dont les teneurs en aluminium sont respectivement 87,13% et

93,54% alors que les trois autres ont une teneur moyenne en aluminium de 97,9%. Ce résultat montre l'importance de la norme en vigueur dans l'Union Européenne qui exige une teneur en aluminium minimale de 99% pour les matériaux destinés à être en contact avec des produits alimentaires.

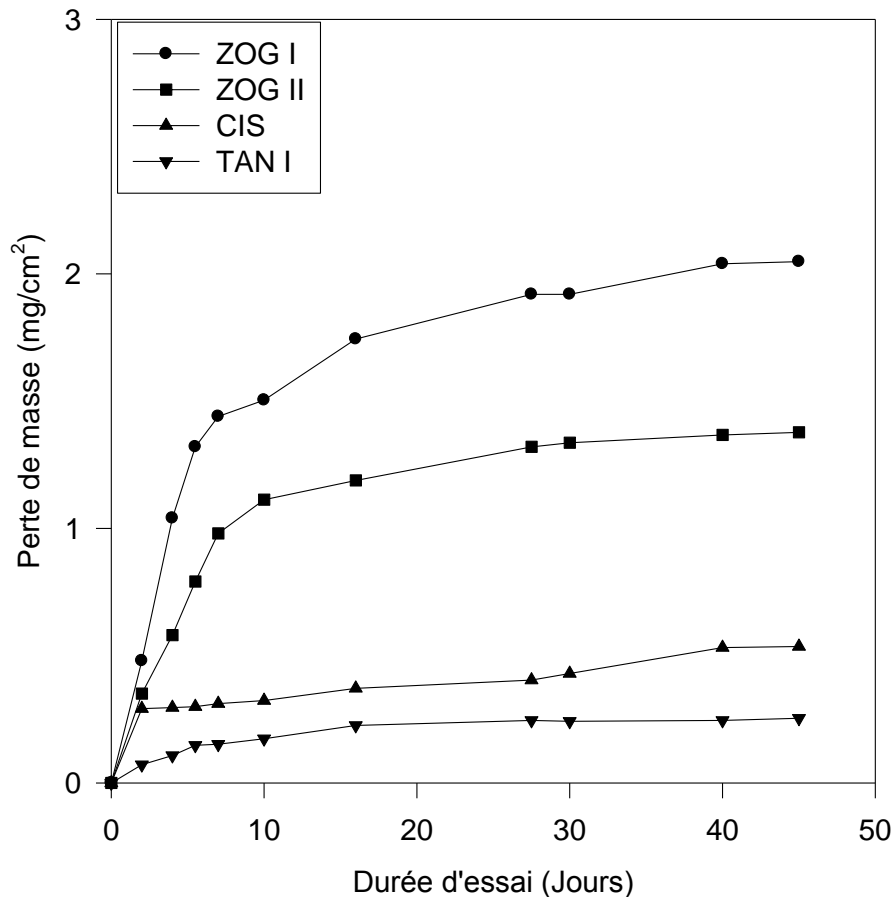
Toutes les courbes, à des temps variables, montrent des paliers de perte de masse surtout pour les échantillons **TAN I**, **TAN II** et **CIS**. Ceci traduit un ralentissement de la cinétique de dégradation qui pourrait s'expliquer par la formation d'une couche inhibitrice liée à l'abondance de l'aluminium et à une augmentation locale du pH du fait de la réduction des protons à l'interface solide / solution. Nous avons effectivement observé une légère augmentation du pH de la solution acide **S<sub>1</sub>** pour de longues durées d'immersion.

Etant donné que les échantillons **TAN I** et **TAN II** ont été prélevés dans un atelier artisanal de TANGHIN dans un intervalle de temps de 3 mois, nous avons jugé nécessaire de ne pas présenter le test de l'échantillon **TANII** dans la solution **S<sub>2</sub>**.

La figure VI.2 montre des courbes de perte de masse dans la solution **S<sub>2</sub>** pour les échantillons **ZOGI**, **ZOGII**, **CIS** et **TANI**. Les tracés sont similaires au cas précédent. Le passage à un pH basique montre que seule la perte de masse des échantillons a diminué. On observe toujours un palier dont la date d'apparition est fonction de l'échantillon. L'inhibition de la perte de masse qui se matérialise par l'apparition des paliers s'explique ici par la consommation des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  par précipitation de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon l'équation  $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ .



**Figure VI.1 :** Pertes de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans la solution  $S_1$  :  $Na_2SO_4$ , 0,5M de pH = 4



**Figure VI.2 :** Pertes de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans la solution  $S_2$ :  $Na_2SO_4$ , 0,5M de pH = 8

Etant donné que l'ion chlorure est présent dans les aliments à travers le sel de cuisine, nous avons testé les échantillons dans une solution  $S_3$  contenant 3% de NaCl à pH = 5. L'ion chlorure est connu comme un anion activant. Il fait parti des ions qui sont fortement adsorbé à la surface des métaux. Un mécanisme d'activation a été déjà proposé pour  $Cl^-$  dans la littérature [63], où les auteurs présentent  $Cl^-$  comme formant un pont à l'interface électrode / électrolyte. Ce pont permet une accélération du transfert des électrons donc de la vitesse de corrosion. La figure VI.3 présente les pertes de masse en présence des ions  $Cl^-$ . Ces pertes de masse sont plus importantes dans la solution  $S_3$  en présence des ions  $Cl^-$  que celles observées dans les solutions  $S_1$  et  $S_2$ . On observe toujours un palier de perte de masse pour les échantillons TANI et CIS. Pour les échantillons ZOGI et ZOGII, moins riches en aluminium, les pertes de masse croissent fortement sans évoluer vers une stabilisation.



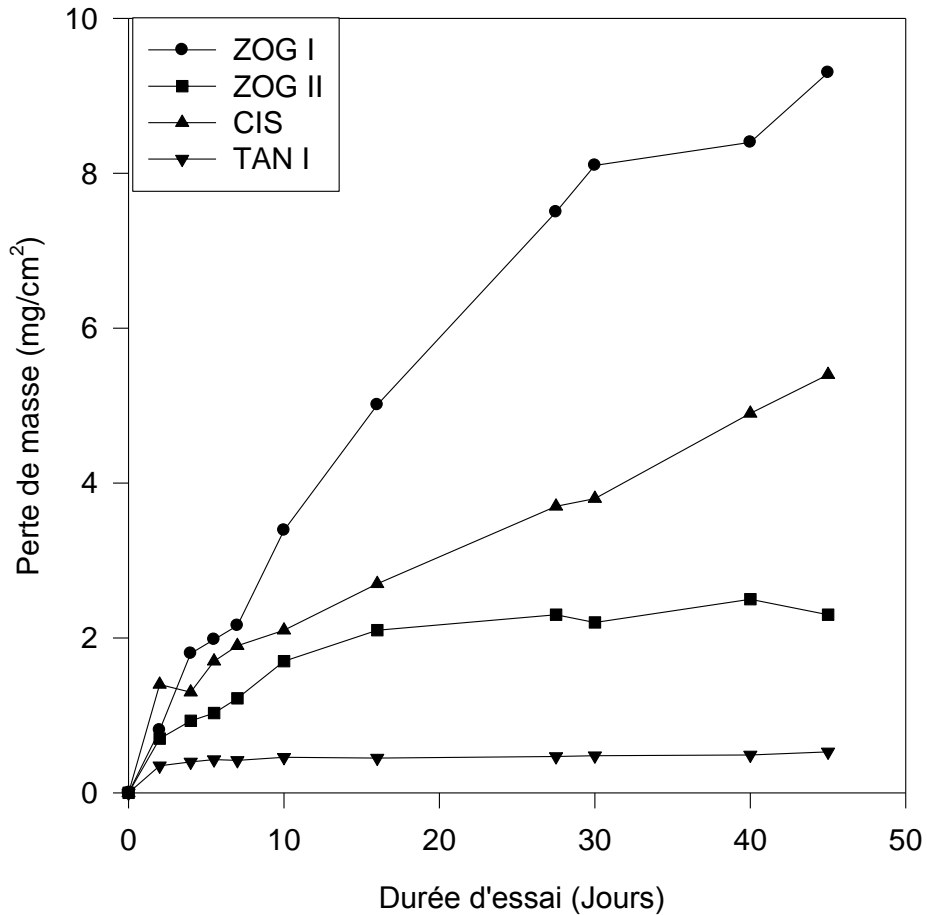


Figure VI.3 : Perte de masse en milieu  $S_3$  : NaCl 3% pH = 5

En conclusion, les résistances relatives à la corrosion des échantillons apparaissent dans un ordre cohérent par rapport à la teneur en aluminium dans les échantillons et par rapport au pH. Les échantillons **ZOG I** et **ZOG II** ne présentent pas de palier de perte de masse. Ces résultats traduisent une attaque corrosive plus sévère en milieu chloruré.

### I.3 Vitesse de corrosion

La perte de masse  $\Delta m$  du métal dans un milieu corrosif est directement liée à la vitesse de corrosion  $V_{cor}$  de celui-ci par la relation [67]

$$V_{Cor} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (26)$$

$V_{cor}$  : vitesse de corrosion en cm/an

$\Delta m$  : perte de masse en g

$\rho$  : masse volumique du métal ( $\text{g/cm}^3$ )

$S$  : surface de l'échantillon au contact de l'électrolyte ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  : durée de l'essai.

Les figures VI.4, VI.5 et VI.6 représentent l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la durée d'immersion dans les solutions d'étude. Dans les solutions  $S_1$  et  $S_3$ , les vitesses de corrosion en début d'immersion sont plus importantes que dans  $S_2$ . Dans tous les cas, on observe une diminution de la vitesse de corrosion avec le temps. Pour une même durée d'immersion, la vitesse décroît dans l'ordre ZOGI, ZOGII, CIS et TANI ce qui signifie que la vitesse de corrosion suit une loi.

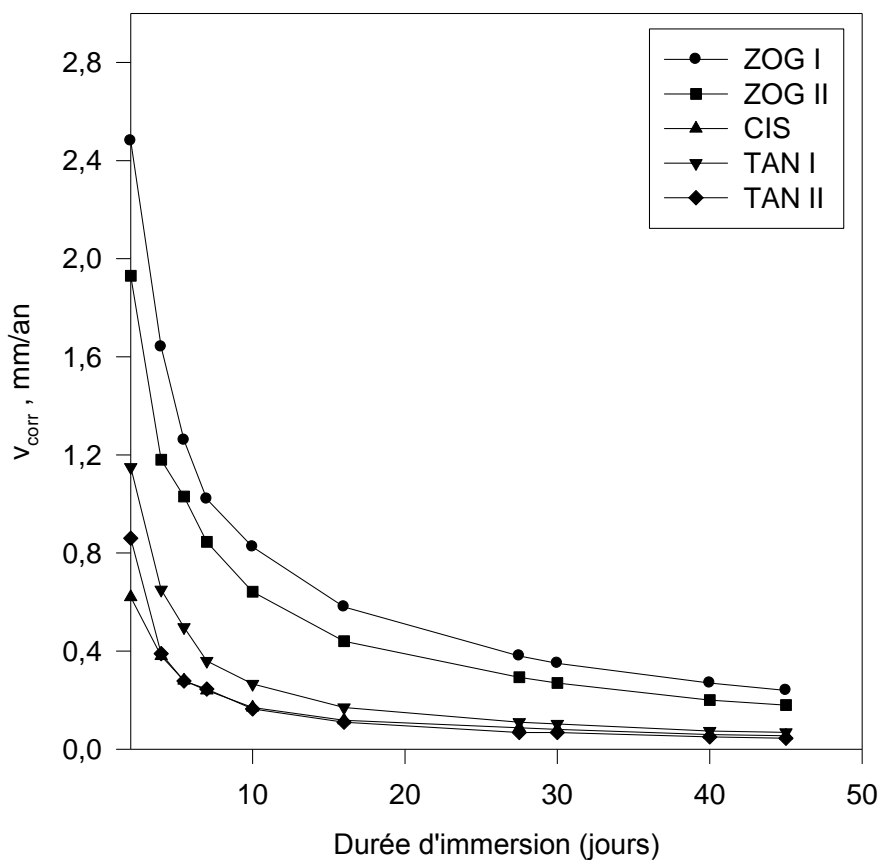
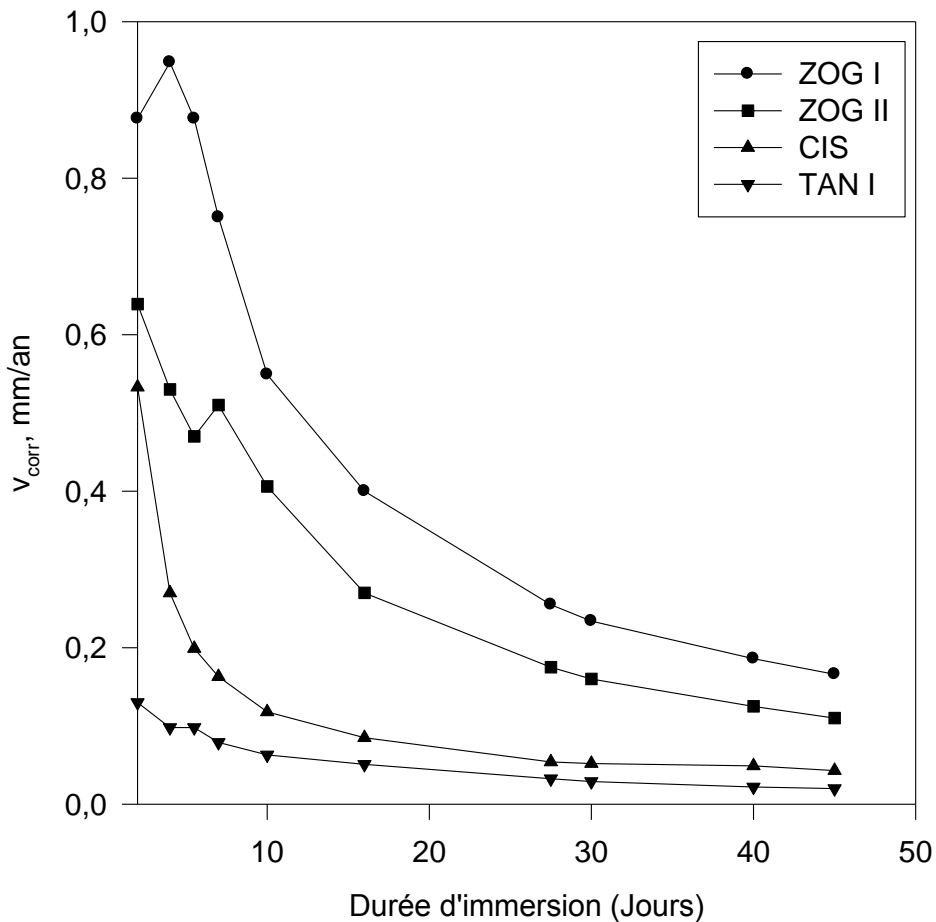


Figure VI.4 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la durée d'immersion en milieu  $S_1$  :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M au pH = 4



**Figure VI.5 :** Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la durée d'immersion en milieu  $S_2$ :  $Na_2SO_4$ , 0,5M au pH = 8

Ces résultats montrent une nette décroissance de la vitesse de corrosion des échantillons dans les dix premiers jours d'immersions avant de se stabiliser dans les jours qui suivent. Il s'agit très clairement d'une passivation. On observe que les vitesses de corrosion ne se stabilisent pas à la même valeur pour une même solution ; résultat somme toute logique au regard des différences de composition chimique des matériaux. Les échantillons ayant des teneurs en aluminium supérieures à 97% présentent une résistance à la corrosion nettement meilleure. Les échantillons de moins bonne qualité, prélevés à ZOGONA sont les plus sensibles à l'attaque corrosive.

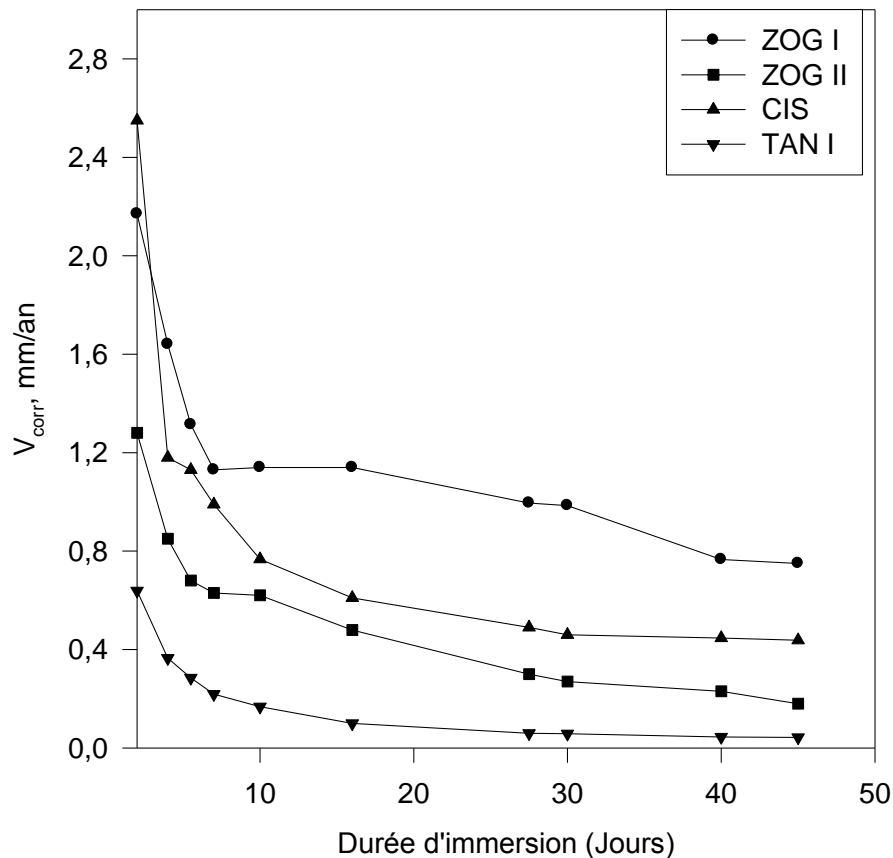


Figure VI.6 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la durée d'immersion en milieu  $S_3$ : NaCl 3% de pH = 5

## II. Résultats des mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont portées uniquement sur les échantillons prélevés dans l'atelier de recyclage de Tanghin qui sont les plus riches en aluminium. Ce choix est motivé par le fait que les mesures effectuées sur ces échantillons sont reproductibles.

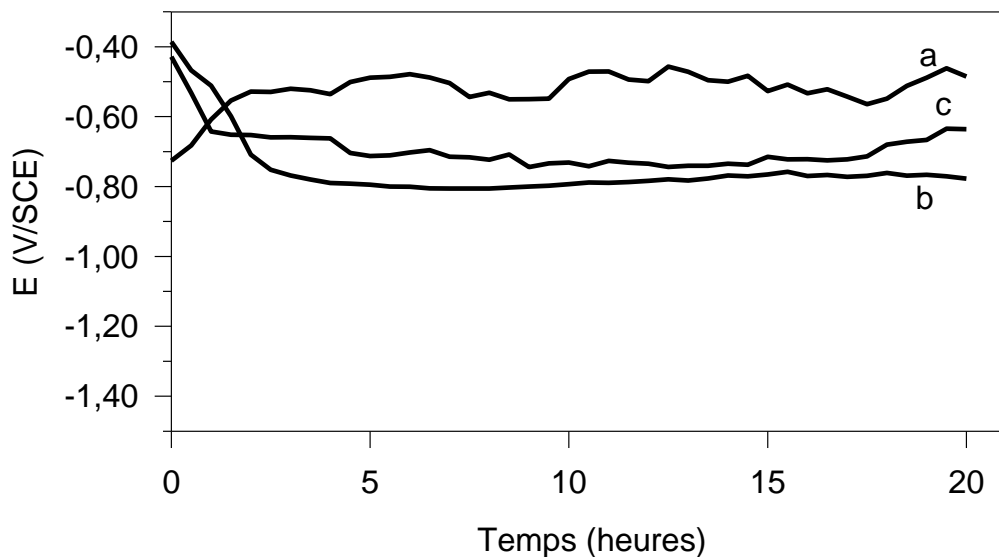
En plus des solutions précédemment utilisées dans les tests de perte de masse, d'autres solutions telles que les solutions d'acides alimentaires : acide citrique et extraits d'hibiscus sabdariffa couramment appelé *oseille de Guinée* seront testées. Nous avons choisi d'analyser le comportement à la corrosion des alliages d'aluminium dans ces acides alimentaires parce qu'ils se retrouvent fréquemment dans les mets locaux.

## II.1 Essais en solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II.1.1 Essais en courant continu

#### II.1.1.1 Suivi du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre de corrosion (potentiel mixte) au cours du temps est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle du processus de dégradation du matériau pendant l'immersion. Le suivi du potentiel libre de corrosion des échantillons de type TANI (**figure VI.7**) a été réalisé dans trois solutions de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à différents pH (pH = 4 ; 7 et 10).



**Figure VI.7:** Suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

*Courbe a : pH = 7*

*Courbe b : pH = 4*

*Courbe c : pH = 10*

Ces courbes montrent une forte évolution du potentiel libre dans les premières heures d'immersion.

Dans la solution de pH neutre (pH = 7), le potentiel augmente puis se stabilise autour de la valeur moyenne de -512 mV. Il s'agit d'une passivation, c'est-à-dire la formation d'une couche protectrice au contact de l'électrolyte.

Dans le milieu acide (pH = 4), on observe une diminution du potentiel libre au début de l'immersion qui caractérise une attaque de l'échantillon. Ensuite la courbe se stabilise autour de - 780 mV/ECS au bout de 6 heures. Ce phénomène est lié à une corrosion continue du matériau.

Pour la solution de pH = 10 ; le potentiel d'abandon diminue comme précédemment dans les premières minutes d'immersion puis se stabilise au bout de 2 heures autour de la valeur moyenne de -710 mV/ECS.

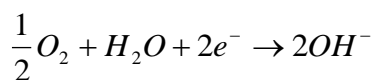
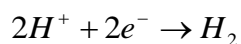
On peut interpréter les différentes évolutions du potentiel libre en début d'immersion par l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion dans les cas d'une décroissance de potentiel et par l'abaissement de l'activité de la réaction anodique dans le cas où le potentiel croît. La stabilisation du potentiel libre montre que les cinétiques des processus cathodiques et anodiques qui participent à la réaction de corrosion sont les mêmes.

### II.1.1.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les tests électrochimiques de polarisation potentiodynamique ont été réalisés dans cinq solutions de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 0,5 M non désaérées et non agitées dont deux solutions acides (pH = 4 et pH = 3) ; une solution neutre de pH = 7 et deux solutions basiques (pH = 8 et pH = 10). Ces tests consistent à étudier la variation du courant provoquée par un balayage linéaire en potentiel. Nous avons effectué un balayage depuis les potentiels cathodiques (300 mV plus négatif que le potentiel de corrosion) vers les potentiels anodiques. La vitesse de balayage est de 0,5 mV/s dans toutes les solutions.

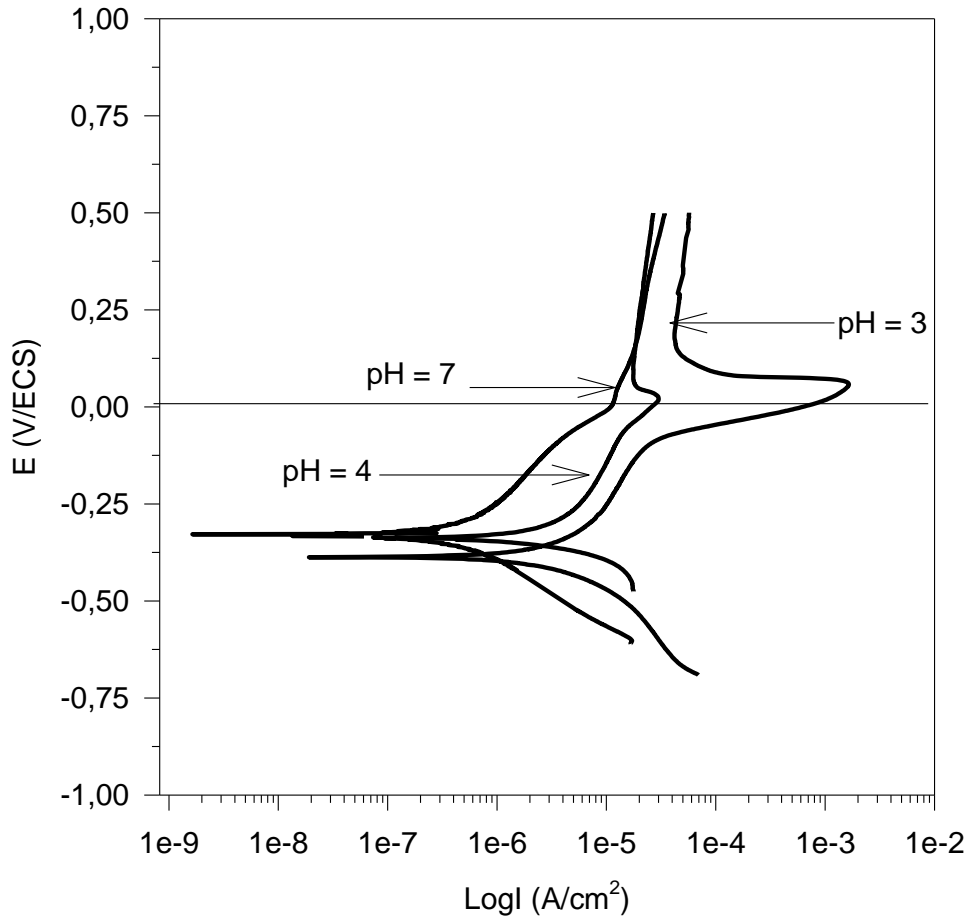
Les courbes obtenues sont représentées sur les **figures VI.8** et **VI.9**. Les courbes de polarisation présentent trois domaines de potentiel :

- un domaine d'activation cathodique, où la réduction de l'hydrogène contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène.

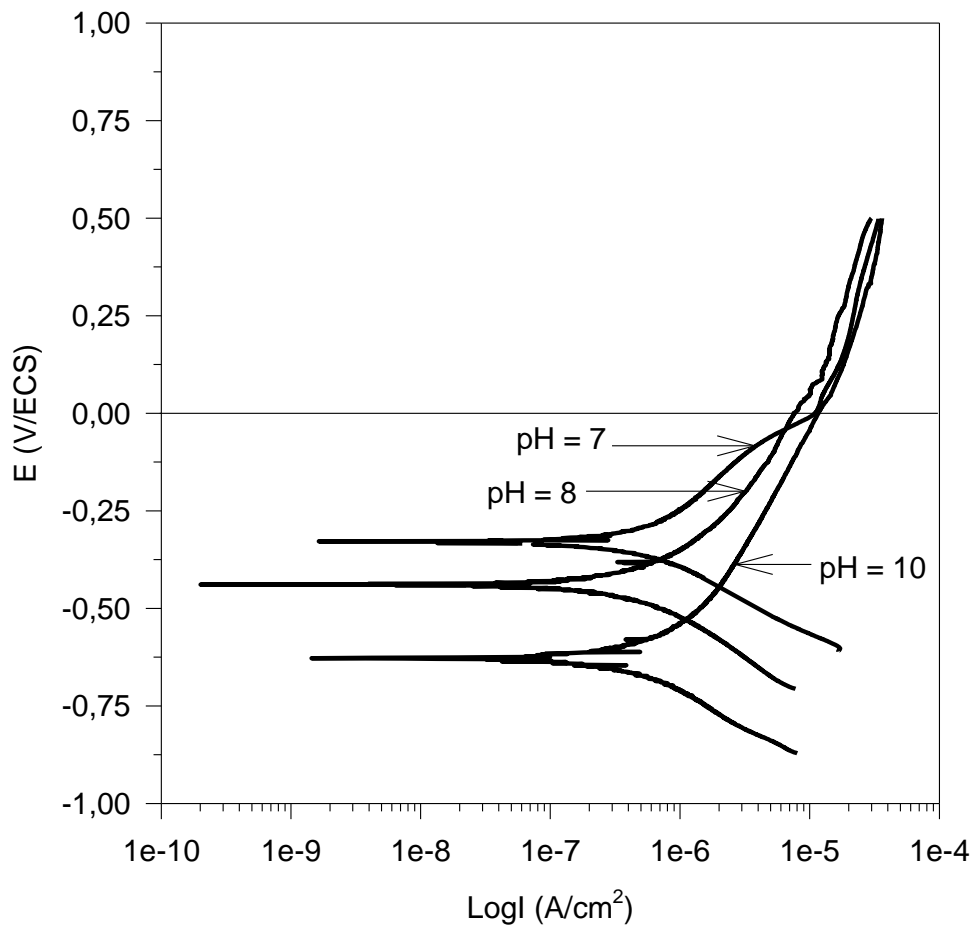


- un domaine d'activation anodique, qui montre un pic dans les solutions acides. Le pic s'élargie avec l'augmentation de l'acidité de la solution et n'apparaît pas dans les solutions basiques. Ce domaine est dû certainement à la réaction d'oxydation de l'aluminium.  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
- un domaine de passivité qui est dû à la formation ou à l'accroissement d'une couche protectrice. Dans les solutions acides, les courants moyens mesurés à la

passivité sont respectivement  $20,6 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$  et  $57 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$  pour la solution de  $\text{pH} = 4$  et la solution de  $\text{pH} = 3$ . Dans les solutions basiques les courbes sont similaires dans ce domaine ( $I \approx 36 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$ ).



**Figure VI.8 :** courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans les solutions acides superposées à la courbe obtenue en solution neutre



**Figure VI.9 :** courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans les solutions basiques superposées à la courbe obtenue en solution neutre



Les paramètres obtenus à partir de ces courbes sont consignés dans le tableau ci-dessous. Ils ont été obtenus par extrapolation des pentes de Tafel autour du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

**Tableau VI.2 :** paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation

Solutions	$E_{\text{corr}}$ (V/ECS)	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
pH = 3	- 0,387	$17,80 \times 10^{-6}$
pH = 4	- 0,338	$11,96 \times 10^{-6}$
pH = 7	- 0,328	$0,492 \times 10^{-6}$
pH = 8	- 0,435	$0,674 \times 10^{-6}$
pH = 10	- 0,628	$1,306 \times 10^{-6}$

Les résultats présentés dans le **tableau VI.2** montrent un déplacement des potentiels de corrosion  $E_{\text{corr}}$  selon le milieu. Pour une augmentation de pH en milieu acide les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  augmentent alors que les densités de courant de corrosion diminuent. En milieu basique, l'augmentation du pH entraîne une diminution de  $E_{\text{corr}}$  et une augmentation de  $I_{\text{corr}}$ . Ces variations sont logiques : lorsque le pH augmente à partir de pH = 7, selon le diagramme de Pourbaix (fig. I.1 page 14) on évolue du domaine du film protecteur vers le domaine de stabilité de  $AlO_2^-$ , donc vers une zone de corrosion. Ainsi, les potentiels de corrosion diminuent et les courants de corrosion augmentent. On détruit la couche de passivation d'alumine suivant la réaction :  $Al_2O_3 + 2H^+ \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O$

De même lorsque le pH diminue à partir de pH = 7, on évolue du domaine du film protecteur vers le domaine de stabilité de  $Al^{3+}$ , donc vers une zone de corrosion. On détruit la couche de passivation d'alumine suivant la réaction :  $Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$

Les courbes tracées dans les solutions acides et dans la solution neutre révèlent un pic anodique de dissolution autours de 0 V/ECS. L'intensité du pic augmente avec l'acidité de la solution. Pour la solution neutre, le pic est de faible intensité et se situe entre -15,6 mV et 46 mV. Dans la solution de pH = 4, il se localise entre - 62 mV et 55 mV alors qu'il s'étale de - 130 à 153 mV/ECS dans la solution de pH = 3. Selon J.T.B GUNDERSEN et al [68] les pics correspondent probablement à une étape transitoire entre un mécanisme d'oxydation à une autre.

## II.1.2 Mesures d'impédance électrochimique

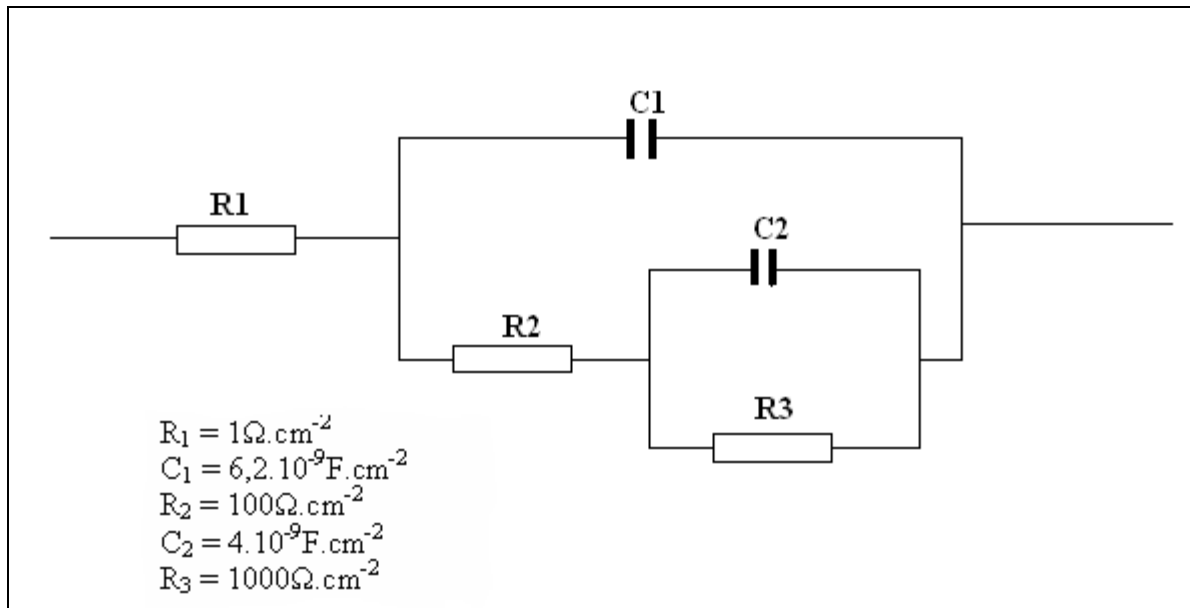
La spectroscopie d'impédance électrochimique a été appliquée pour confirmer l'étude du mécanisme de corrosion des alliages. Il permet en effet de séparer les diverses contributions du mécanisme de corrosion par leurs cinétiques. Les phénomènes plus rapides sont observés aux hautes fréquences tandis que les phénomènes plus lents sont analysés aux plus basses fréquences.

### II.1.2.1 Interprétations des diagrammes d'impédance

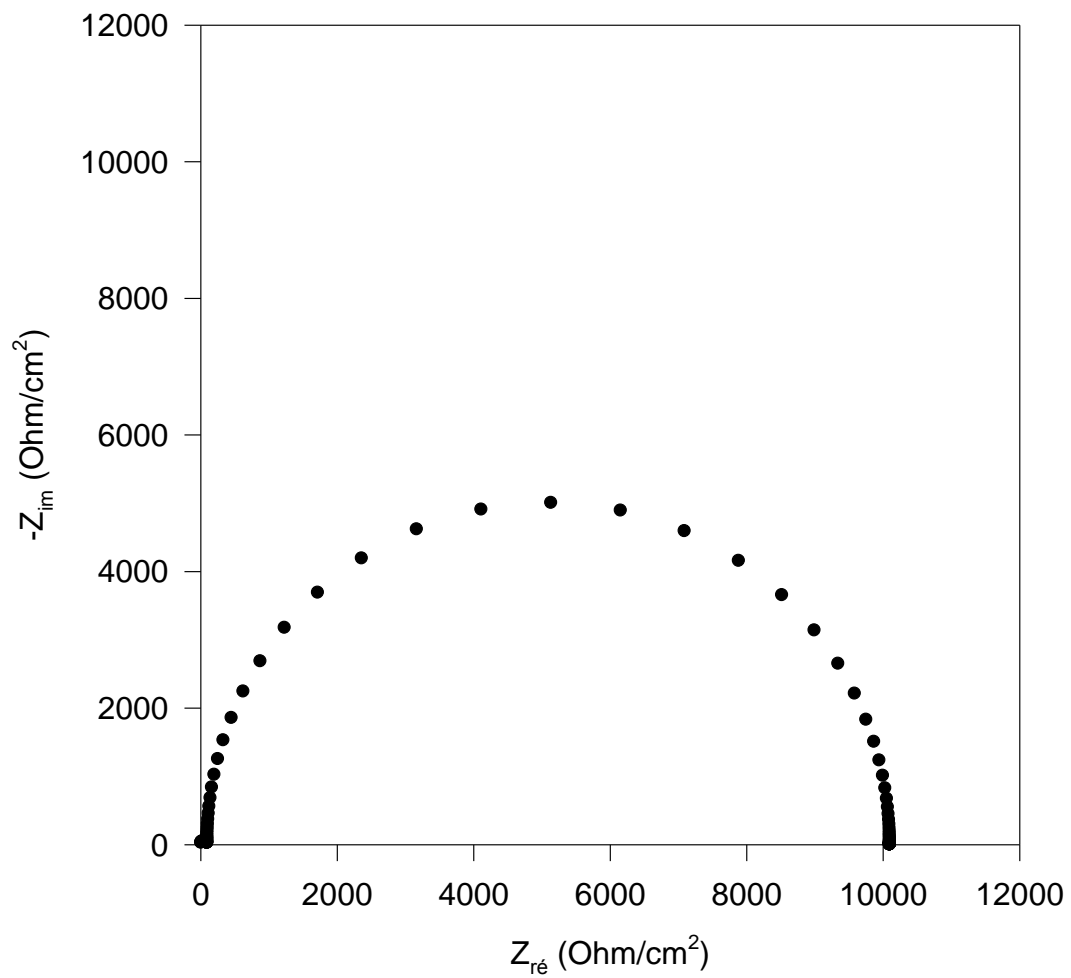
L'étude par impédance électrochimique des systèmes réagissant avec l'électrolyte en formant éventuellement des produits de corrosion s'avère très délicate. L'interface ou les interfaces des couches présentent souvent plus de deux constantes de temps. Pour interpréter de tels diagrammes, il convient de prendre en considération trois éléments :

- **l'évolution du potentiel de corrosion.** Celui-ci indique souvent le comportement de la couche qui est en contact avec l'électrolyte ;
- **Le nombre de constante de temps.** Les représentations dites Bode-Phase sont les plus adaptées pour le déterminer. Les **figures VI.12 a** et **VI.12 b** donnent un exemple indicatif à partir d'un circuit simulé (**figure VI.10**). Ce circuit électrique équivalent représente l'interface électrode / solution où la cinétique de corrosion présente deux constantes de temps. C'est donc à l'aide des représentations Bode-Phase qu'il est possible de déterminer le nombre de constantes de temps, alors que dans la représentation de Nyquist (**Figure VI.11**), cela n'est pas évident. En effet, dans la représentation de Nyquist le diagramme d'impédance se présente comme un seul demi-cercle non déconvolué.
- **Le nombre de paramètres électrochimiques.** Le nombre de paramètres électrochimiques doit être limité pour obtenir l'ajustement des valeurs expérimentales au circuit postulé. Il est évident qu'au-delà d'un nombre de paramètres raisonnables, on peut ajuster, sans que cette démarche n'ait un sens physique, les valeurs expérimentales à plusieurs circuits pouvant être totalement incohérentes. Il convient donc de préférer un circuit relativement simplifié mais en liaison avec la réalité physique même si l'ajustement n'est pas optimal, à un circuit très sophistiqué permettant un ajustement quasi parfait. Inversement, il n'est pas toujours possible d'intégrer, compte tenu de la précision des résultats, un dipôle

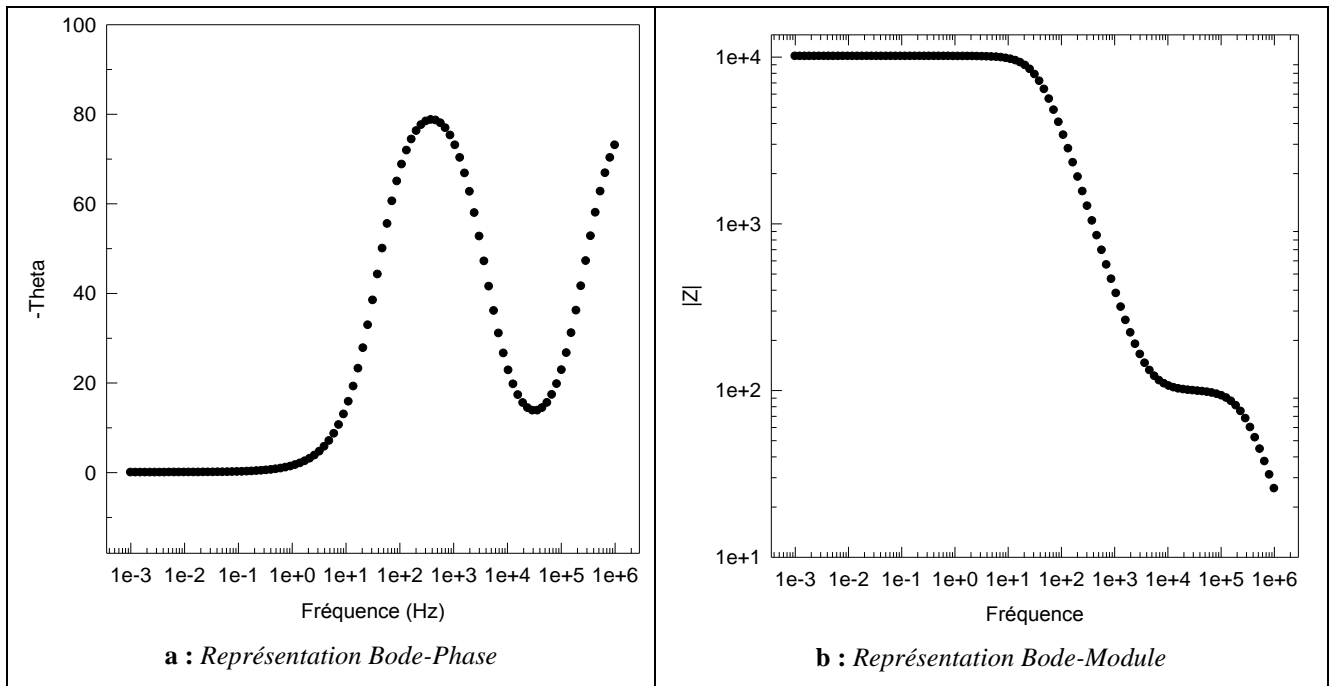
pourtant pertinent. Dans ce cas, la réponse devra être interprétée avec une intuition physique en accord avec les observations optiques.



**Figure VI.10 :** *Circuit électrique équivalent*



**Figure VI.11 :** *Simulation en représentation de Nyquist*



**Figure VI.12 :** Simulation en représentations de Bode

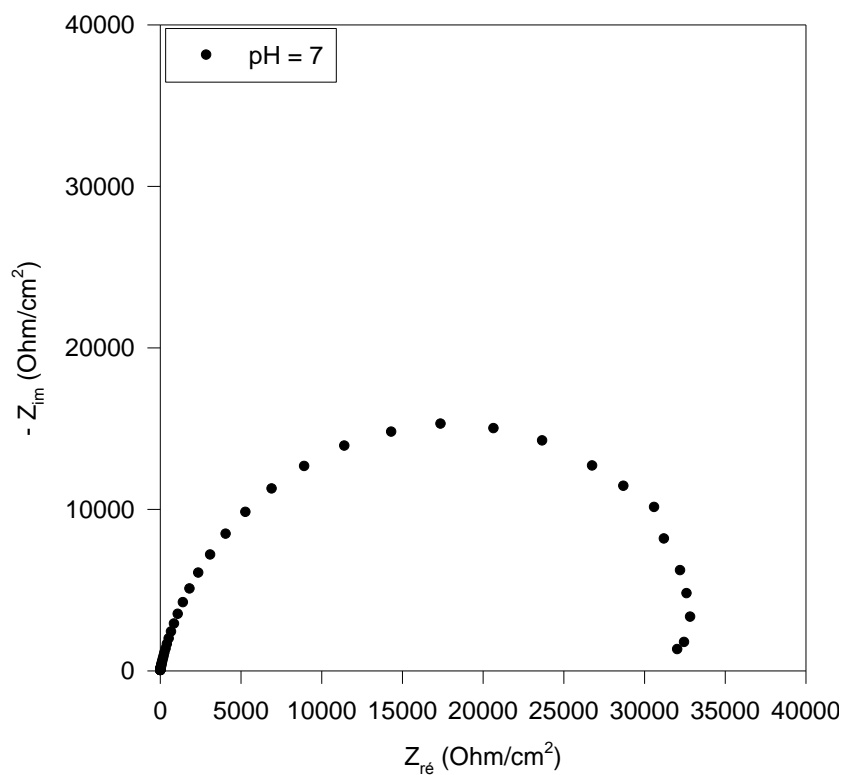
### II.1.2.2 Résultats des mesures d'impédance

Rappelons que les courbes de polarisation potentiodynamique (**figure VI.8**) révélèrent un pic anodique dont l'intensité croît avec l'acidité de la solution. Afin de vérifier l'hypothèse d'une étape transitoire entre deux mécanismes réactionnels, une mesure d'impédance a été réalisée au potentiel de piquêre ( $E_{pic} = -0,615V$ ) et au potentiel d'abandon. Des essais complémentaires de résistance à la corrosion ont été entrepris. Ils consistaient à suivre l'évolution du diagramme d'impédance en fonction du temps d'immersion uniquement dans la solution de  $Na_2SO_4$ ; 0,5M (pH = 7). Toutes ces mesures sont présentées sur les **figures VI.13 ; VI.14 ; VI.15 et VI.16**. Pour la reproductibilité des essais, chaque mesure a été effectuée deux fois : les résultats obtenus sont cohérents et seront présentés respectivement en milieu neutre puis acide et enfin basique.

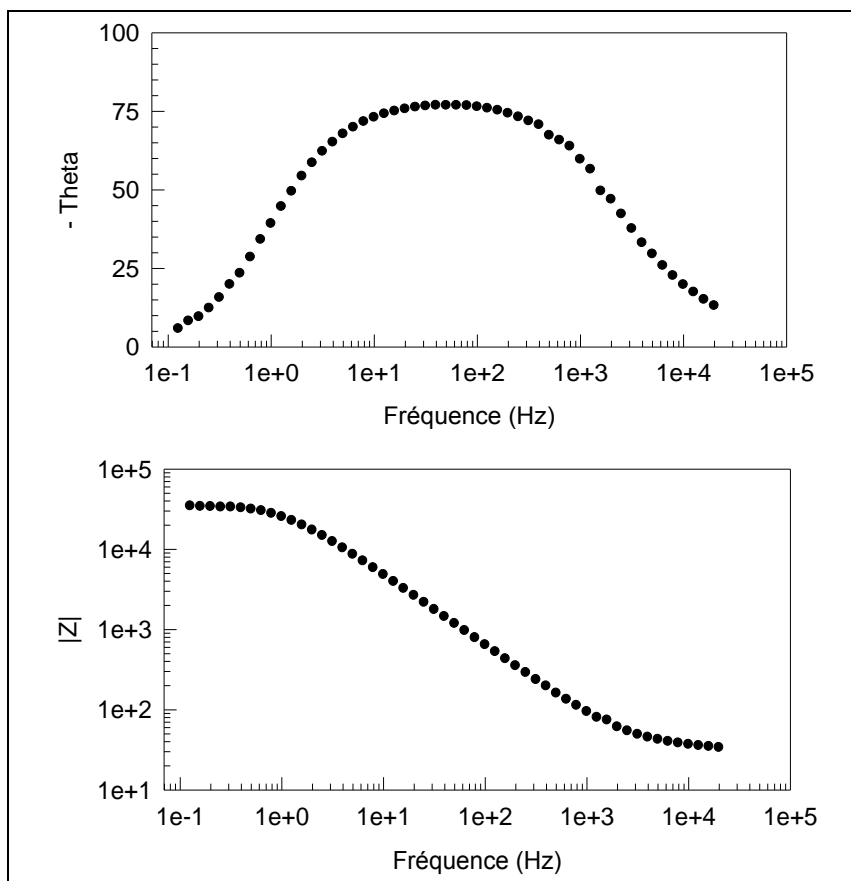
Les diagrammes d'impédances électrochimiques tracés au potentiel d'abandon dans la solution de  $Na_2SO_4$ , 0,5 M à pH = 7 sont donnés en représentation de Nyquist (**figure VI.13**) et en représentations de Bode (**figure VI.14**). On observe sur le diagramme de Nyquist une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait. Ce diagramme a été modélisé à l'aide d'un circuit électrique simple du type  $(R_e(R_t C_{dl}))$  (**figure VI.15**) où  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte,  $R_t$  est la résistance de transfert de charge à l'interface et  $C_{dl}$  la capacité de la double couche. Ces paramètres  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C_{dl}$  sont déterminés à l'aide du logiciel CorrView en

ajustant convenablement leurs valeurs afin d'obtenir une courbe simulée superposable avec la courbe expérimentale. Les simulations n'ont pas été faites avec une capacité pure, mais avec un élément à phase constante (CPE). L'utilisation de la CPE permet d'ajuster les déviations du comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition du matériau). [71 - 73].

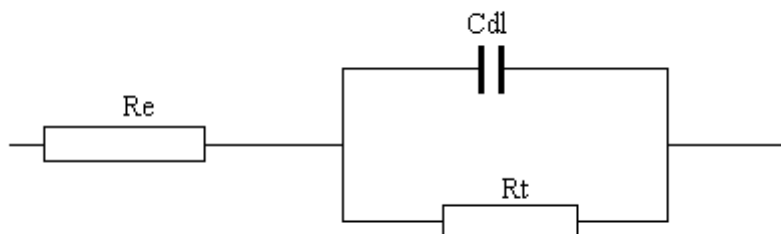
Les valeurs des paramètres ainsi définis et ajustés pour le diagramme tracé dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M à pH 7 sont reportés dans le tableau VI.3.



**Figure VI.13 :** *diagramme d'impédance au potentiel d'abandon, obtenu dans la solution neutre (pH = 7), en représentation de Nyquist*



**Figure VI.14 :** diagrammes d'impédance dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $\text{pH} = 4$  en représentation de Bode au potentiel d'abandon  $E_0$



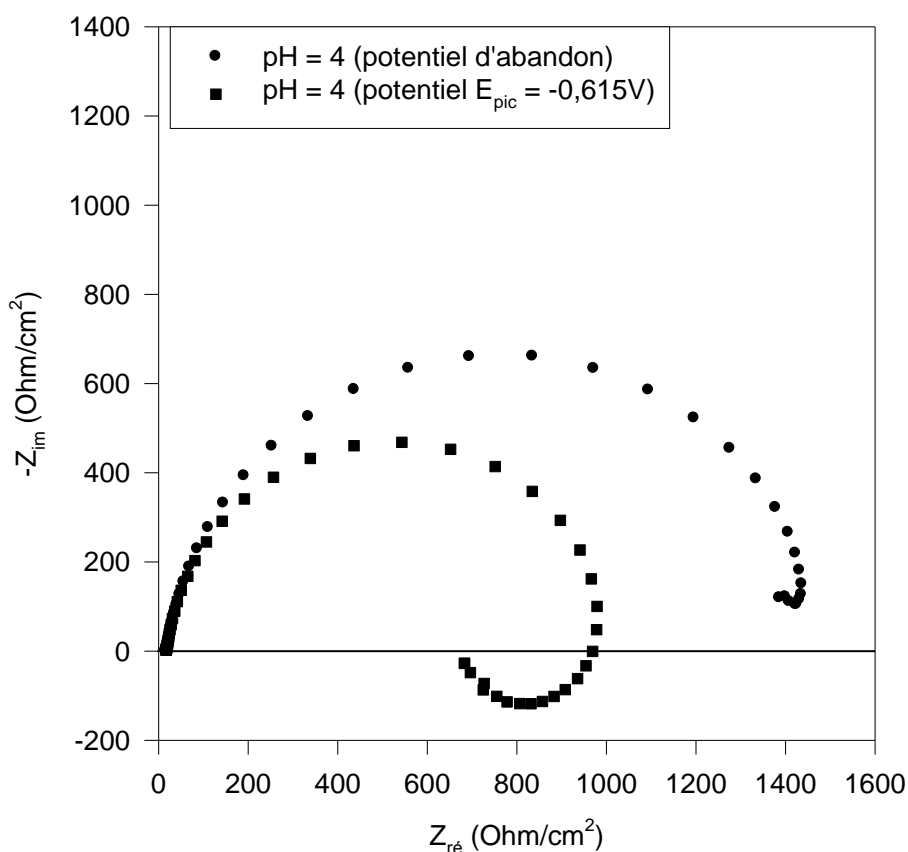
**Figure VI.15 :** circuit électrique équivalent

**Tableau VI.3 :** Paramètres obtenus par ajustement en milieu neutre

$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
32	35 553	4,80

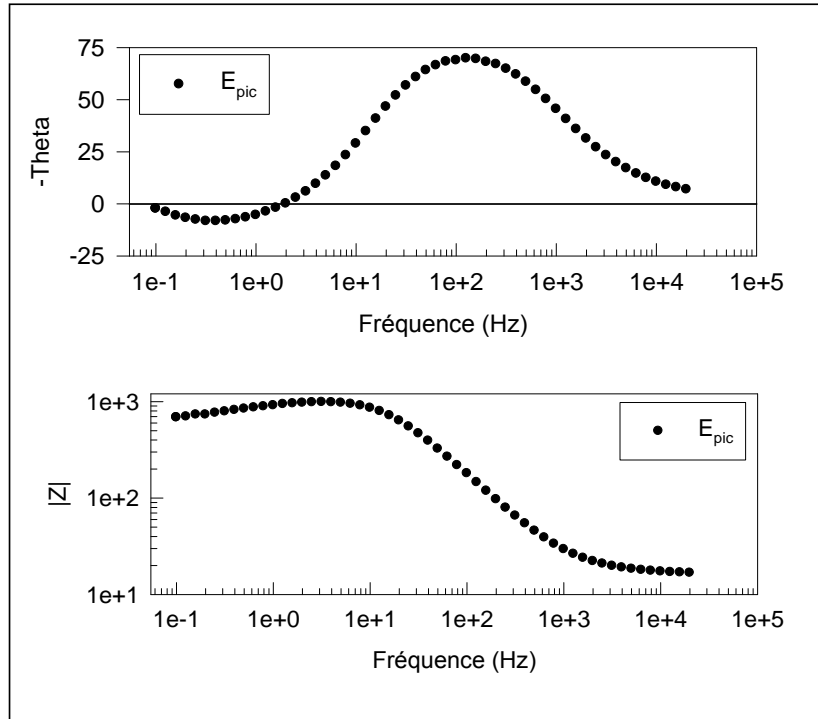
En milieu acide, les tests sont effectués au potentiel d'abandon et au potentiel  $E_{\text{pic}}$  dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M à  $\text{pH} = 4$ . Les diagrammes d'impédances électrochimiques sont donnés en représentation de Nyquist (figure VI.16) et en représentations de Bode (figure

**VI.17).** On observe qu'au potentiel d'abandon, le diagramme peut être simulé par un circuit simple de type  $(R_e(R_t C_{dl}))$ , c'est-à-dire avec une constante de temps. A Epic, le diagramme de Nyquist (figure VI.16) présente deux boucles. Une boucle capacitive obtenue à hautes fréquences et une boucle inductive obtenue à basses fréquences qui traduit les phénomènes de d'adsorption / désorption à l'interface électrode / solution.



**Figure VI.16 :** diagrammes d'impédance dans la solution  $Na_2SO_4$  0,5 M à  $pH= 4$  en représentation de Nyquist au potentiel d'abandon  $E_0$  et au potentiel d'apparition de pic anodique  $E_{pic}$



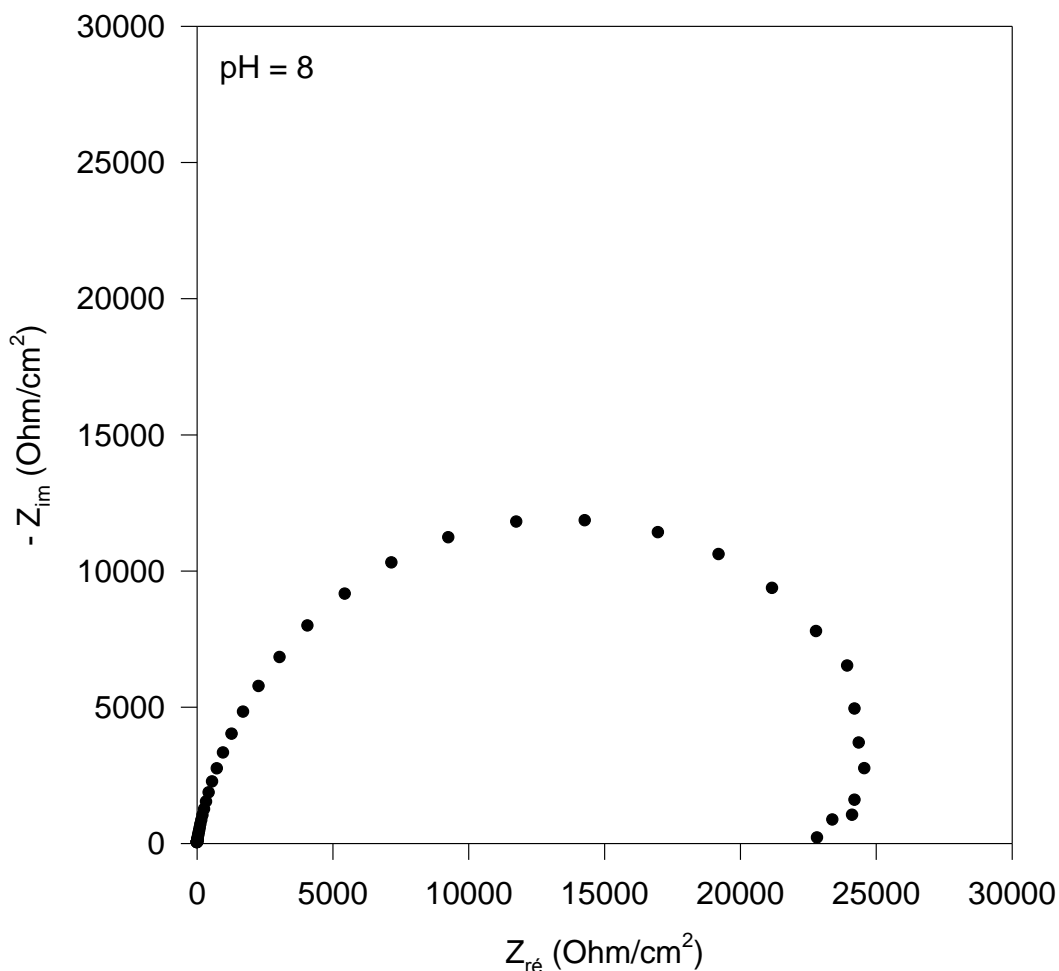


**Figure VI.17** : diagrammes d'impédance dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $\text{pH}=4$  en représentation de Bode au potentiel d'abandon  $E_{\text{pic}}$

**Tableau VI.4** : Paramètres obtenus par ajustement en milieu acide

	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
$E_{\text{corr}}$	27	1 470	30,4
$E_{\text{pic}}$	27	1 004	12,8

En milieu basique la même expérience est reprise dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M à  $\text{pH} = 8$  au potentiel d'abandon. Le tracé du diagramme d'impédance électrochimique est donné en représentation de Nyquist dans la figure **VI.18**.



**Figure VI.18 :** diagrammes d'impédance dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $\text{pH} = 8$  en représentation de Nyquist au potentiel d'abandon  $E_0$

**Tableau VI.5 :** Paramètres obtenus par ajustement en milieu basique

$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
32	24 600	5,54

L'analyse des spectres d'impédance électrochimique en milieu neutre, acide et basique montrent des différences dans la cinétique de dissolution de l'aluminium.

Au potentiel d'abandon, les diagrammes d'impédance obtenus ne comportent qu'une seule boucle capacitive c'est-à-dire une seule constante de temps quelque soit le milieu. On a observé deux constantes de temps lorsque l'électrode est activée. Le  $\text{pH} = 7$  est un  $\text{pH}$

beaucoup moins agressif pour la couche passive de  $Al_2O_3$ . On voit nettement que la résistance de transfert est élevée et la capacité de la double couche plus faible qu'aux autres valeurs de pH. Lorsque le milieu devient acide ou basique, on constate une diminution de la résistance de transfert de charge indiquant que le film de  $Al_2O_3$  se dégrade. Cette dégradation est liée à des fragilités locales du film passif dues à la présence de particules intermétalliques superficielles dans les alliages d'aluminium. Ces particules sont souvent à l'origine de la germination et de la propagation de piqûres.

Au potentiel  $E_{pic}$ , le diamètre du demi-cercle de l'impédance (en représentation de Nyquist) apparaît nettement plus faible au potentiel de piqûre. Cela montre bien une grande activité de l'alliage au voisinage immédiat de  $E_{pic}$ . On observe également que le diagramme d'impédance au potentiel  $E_{pic}$  comporte deux Boucles. Le processus de dégradation a lieu en fait en deux étapes :

- la rupture de la couche passive aux points faibles ;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture [69-70].

Ces étapes d'amorçage forment un grand nombre ( $\approx 10^6/cm^2$ ) de micropiqûres (0,1 à 1  $\mu m$ ). Par ailleurs, Leclère et Newman [69] ont montré que certaines particules, qui ont un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice vont, en solution aérée, promouvoir par exemple la réaction de réduction de l'oxygène conduisant aussi à une augmentation locale du pH.

### II.1.2.3 Vitesse de corrosion

L'intersection de la courbe simulée avec l'axe des impédances réelles dans le domaine des basses fréquences permet d'obtenir la résistance totale  $R_{tot}$  de l'interface métal /électrolyte.

A partir des courbes de polarisation potentiodynamique (**figures VI.8 et VI.9**), l'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir la pente anodique ( $b_a$ ) et la pente cathodique ( $b_c$ ). En première approximation, la densité du courant de corrosion  $i_{cor}$  est inversement proportionnelle à la résistance totale du métal dans la solution selon l'équation (18) et la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  est calculée selon l'équation (19). Les paramètres de corrosion obtenus à partir de la simulation et des calculs sont reportés dans le

**tableau VI.6** ci-dessous.

**Tableau VI. 6 : Paramètres de corrosion dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M**

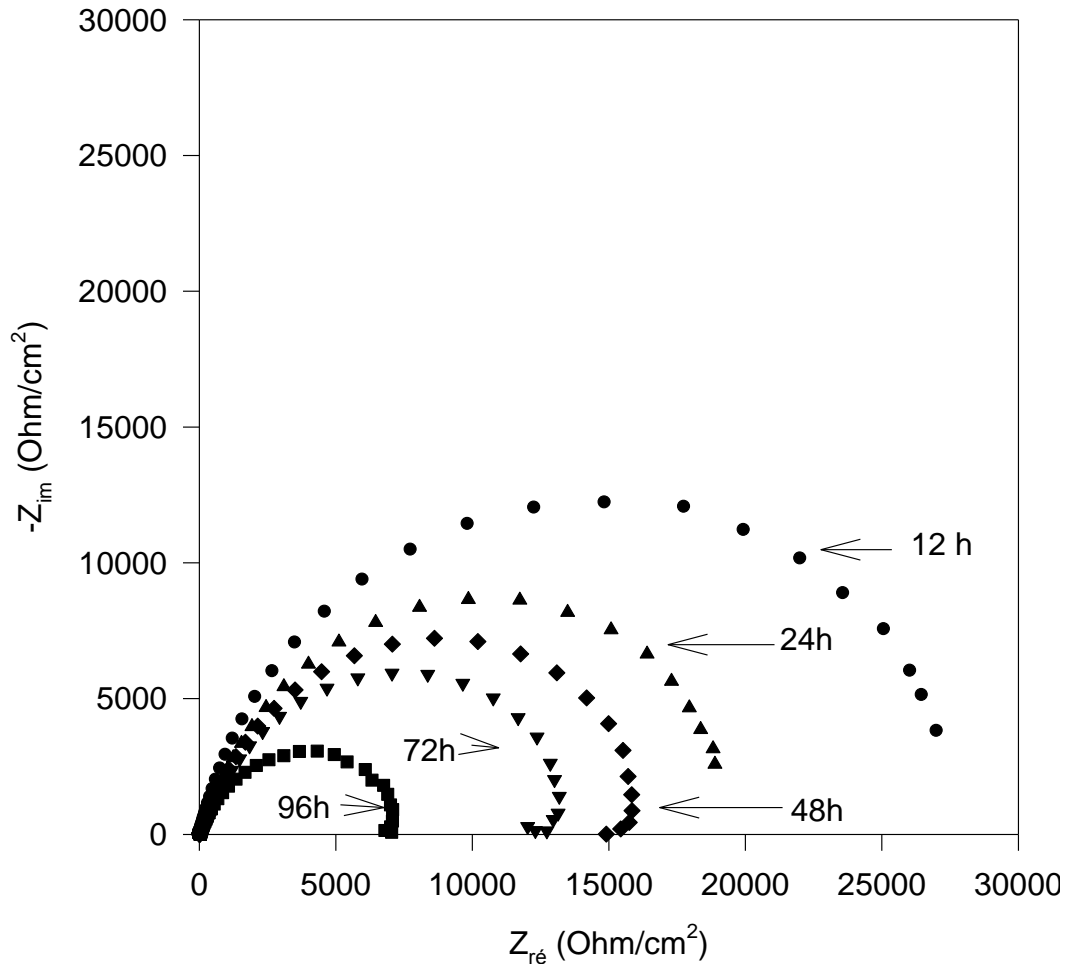
<i>pH de la solution</i>	<i><math>R_{tot}</math> (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</i>	<i><math>i_{cor}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</i>	<i><math>v_{cor}</math> (mm/an)</i>
pH = 4	1487,5	11,76	0,13
pH = 7	35521	0,493	-
pH = 8	26100	0,670	-
pH = 10	13912	1,258	0,014

La vitesse de corrosion de l'alliage dans le milieu à pH 7 est négligeable. Par contre les vitesses de corrosion calculées dans les milieux de pH 4 est relativement importante comparativement à la vitesse de corrosion de l'aluminium pur dans l'eau de mer qui est de l'ordre de  $5\mu\text{m}/\text{an}$ . Etant donné que la vitesse de corrosion est négligeable à pH = 8, nous avons effectué toutes les mesures nécessaires à déterminer la vitesse de corrosion pour une solution de pH = 10. La vitesse trouvée est effectivement faible en milieu basique.

#### **II.1.2.4 Evolution des courbes d'impédance en fonction de la durée d'immersion**

Pour évaluer le comportement de la couche passive dans le cas d'une immersion prolongée, l'échantillon d'alliage a été plongé de façon continue durant 96 heures dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M à pH 7. Pendant la durée de l'immersion, seules des mesures d'impédances au potentiel d'abandon ont été effectuées puisqu'elles sont les seules qui ne perturbent pas le système. Par soucis de reproductibilité, chaque mesure est effectuée 4 fois. La **figure VI 19** montre une diminution progressive de l'impédance, donc une diminution de la résistance totale de l'alliage avec l'augmentation de la durée de l'immersion. De 12 à 24 heures d'immersion, les diagrammes sont formés d'une seule boucle. L'impédance électrochimique de l'alliage montre des résistances très élevées, mais on observe des dispersions aux basses fréquences probablement dues au faible courant interfacial quand le potentiel mixte est stable. Après 48 heures, la forme du diagramme change durant l'immersion. Il apparaît une boucle inductive aux basses fréquences. Selon De Wit et al [75-78], l'apparition de la boucle inductive aux basses fréquences est attribuée aux phénomènes d'adsorption/désorption aux niveaux des défauts de structure de la couche passive du matériau.

La décroissance de la résistance totale indique la destruction de la couche passive et une accélération de la corrosion du matériau. Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion sont résumés dans le **tableau VI.7**.



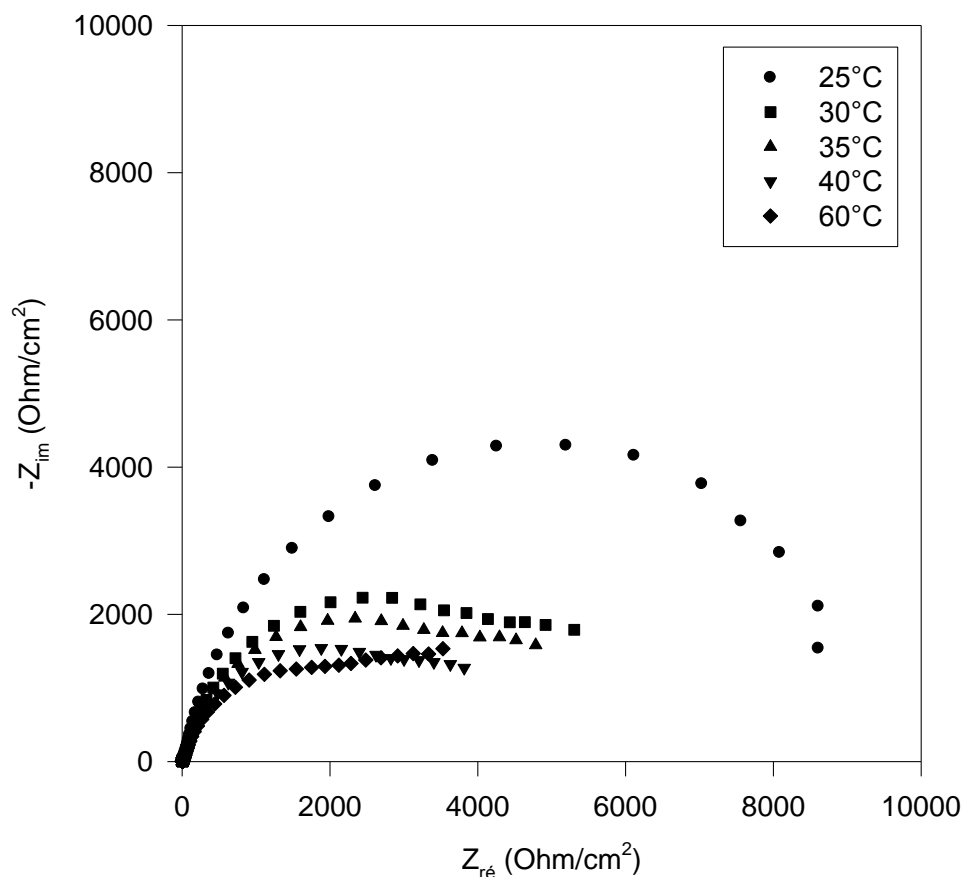
**Figure V.19 :** Evolution des courbes d'impédance en fonction de la durée d'immersion dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$   $\text{pH} = 7$

**Tableau VI.7 :** Paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion

<i>Durée d'immersions</i>	<i>R<sub>tot</sub> (Ω/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>i<sub>cor</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>v<sub>cor</sub> (mm/an)</i>
12h	28350	0,617	-
24h	19500	0,897	-
48h	16080	1,09	0,01
72h	13500	1,29	0,014
96h	12100	1,45	0,016

### II.1.2.5 Effet de la température

De façon générale l'élévation de température accroît la vitesse de corrosion. Il nous a paru intéressant d'examiner l'influence de l'élévation de la température de l'électrolyte sur la cinétique de corrosion du matériau. Cette étude a porté sur des mesures d'impédance électrochimique de l'alliage dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à pH 7. L'allure des spectres d'impédance en représentation de Nyquist nous donne une idée de l'évolution de la résistance de polarisation du matériau en fonction de l'élévation de température. Le domaine de température exploré est très limité par les conditions d'utilisations de l'électrode de référence. Les courbes d'impédance obtenue en milieu neutre sont représentées sur la **figure VI.20**.



**Figure VI.20** : Evolution des courbes d'impédance en fonction de la température en milieu neutre

On observe une chute drastique de la résistance totale du matériau avec l'élévation de température. En effet, la température de l'électrolyte a une action triplement défavorable quand elle s'élève. Elle intervient par l'augmentation du courant de convection et donc par l'accroissement des vitesses des réactions. De plus, l'augmentation de la température diminue la solubilité de tous les gaz. Les conditions expérimentales ne nous ont pas permis de faire des essais à des températures plus élevées qui correspondent aux températures de cuisson.

Cependant on perçoit qu'une élévation de température augmente la vitesse de corrosion. Il serait ici judicieux de trouver les conditions idoines pour faire des essais à des températures plus élevées pour être plus réaliste.

## **II.2 Essais en solution d'acides alimentaires**

Il s'agit d'étudier le comportement à la corrosion des échantillons dans des solutions d'acide dans des conditions de préparation de certains aliments. Nous avons retenu deux solutions acides beaucoup utilisées dans le domaine culinaire : le jus de citron très riche en acide citrique et le jus d'oseille (hibiscus sabdariffa) qui en plus de l'acide citrique contient également d'autres acides alimentaires. L'étude dans ces solutions nous fournira des renseignements concernant les risques d'intoxication par le biais du matériel culinaire. Les solutions ont été préparées comme suit :

### **Solution d'acide citrique**

Cette solution a été préparée à partir de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M acidifiée avec une solution concentrée d'acide citrique analytique. Le sulfate de sodium permet d'avoir une bonne conductivité électrique de la solution et de minimiser ainsi la chute ohmique.

### **La solution de jus d'oseille**

Elle a été préparée à partir d'extrait par infusion de calice d'oseille de Guinée. La solution d'essai de corrosion est préparée en par dissolution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M.

## **II.2.1 Essais dans la solution d'acide citrique**

### **II.2.1.1 Polarisation potentiodynamique**

Les mesures potentiodynamiques ont été réalisées dans une gamme de pH allant de 4,5 à 6. Les courbes obtenues sont représentées sur la **figure VI.21** et les différents paramètres de corrosion résumés dans le tableau **VI.8**

Pour les valeurs de pH allant de 5 à 6, les courbes de polarisation ont la même allure et les variations des potentiels de corrosion avec le pH du milieu sont faibles. Les intensités des courants de corrosion sont pratiquement identiques.

Dans la solution de pH = 4,5, on note un fort déplacement du potentiel d'abandon vers des valeurs plus cathodiques (-1,026 V/ECS), soit une diminution de 0,438 mV par rapport aux potentiels de corrosion obtenus pour les solutions de pH allant de 5 à 6. Cette variation indique une forte activation du métal. Le courant de corrosion se stabilise comme dans les cas

précédents. Par la suite, le film d'oxyde natif n'offre plus de protection efficace au métal sous-jacent. Le courant de corrosion augmente considérablement.

En comparaison avec les mesures réalisées dans la solution S<sub>1</sub> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M à pH = 4, on note que le matériau dans la solution d'acide citrique est plus actif, donc beaucoup plus corrodé.

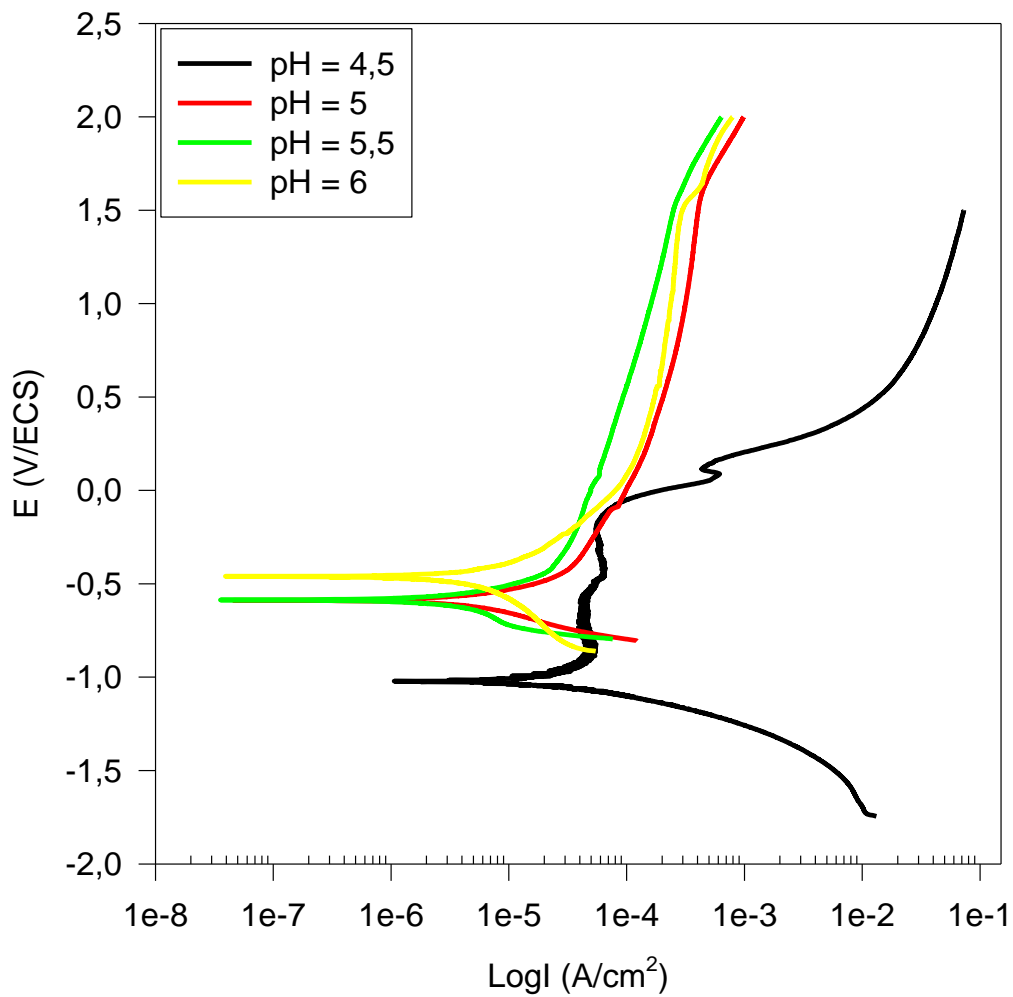


Figure VI.27 : Courbes de polarisation dans la solution d'acide citrique

Tableau VI. 8 : paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation tracées dans la solution d'acide citrique

pH	$E_{\text{corr}}$ (V)	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (mm/an)
4,5	-1,026	$8,77 \times 10^{-5}$	0,95
5	-0,588	$1,67 \times 10^{-5}$	0,18
5,5	-0,587	$1,06 \times 10^{-5}$	0,06
6	-0,462	$1,03 \times 10^{-5}$	0,01



### II.2.1.2 Mesures d'impédance

Les mesures d'impédance électrochimique nous ont permis d'accéder à un autre paramètre, à savoir la résistance de transfert du métal immergé dans la solution d'acide citrique. Ce paramètre a permis de confirmer les résultats de mesures de polarisation, à savoir que la solution d'acide citrique est plus agressive que les solutions acidifiées de sulfate de sodium. On observe clairement sur la figure VI.22 que la résistance de transfert du métal dans la solution d'acide citrique à pH = 4,5 est très faible (environ  $650 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ). Rappelons que la résistance de transfert obtenue dans la solution de sulfate de sodium à pH = 4 est de  $1\,470 \Omega \text{ cm}^{-2}$ , soit un rapport de 2,26.

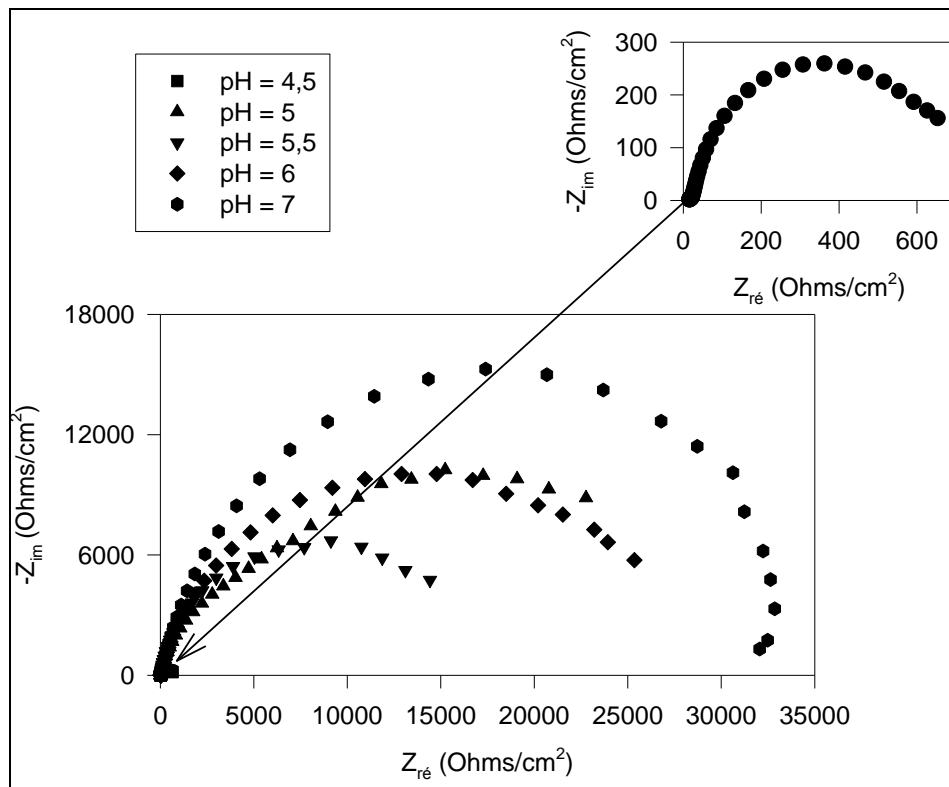


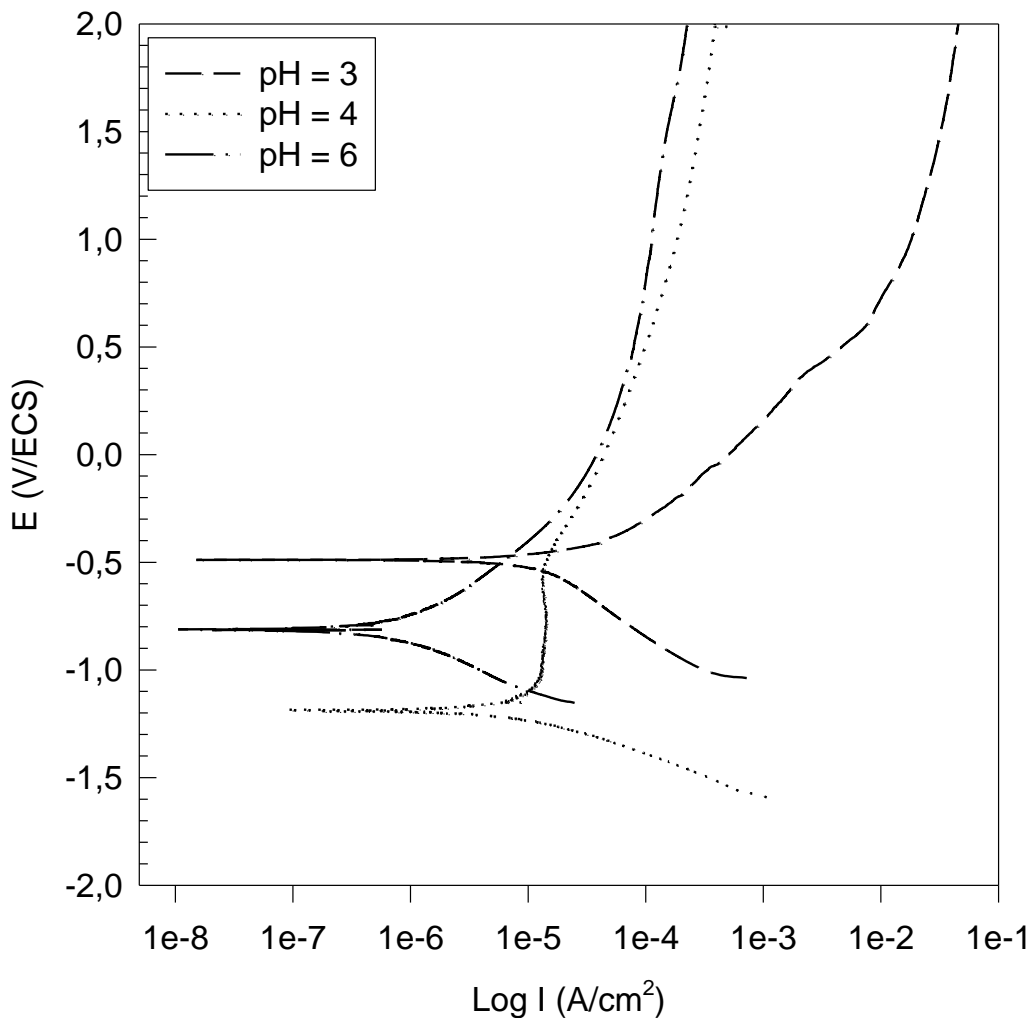
Figure VI.22 : Impédance mesurées dans la solution d'acide citrique d'acide citrique commercial

## II.2.2 Mesures dans la solution d'extrait d'oseille

Les tests réalisés dans cette solution, largement utilisée dans la préparation des mets locaux, ont pour but d'estimer son agressivité sur les marmites artisanales.

### II.2.2.1 Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisations sont tracées dans des solutions à différents pH, obtenus par simple dilution de la solution initiale avec de l'eau bidistillée. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure VI.23.



**Figure VI.23 :** Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans la solution d'extrait d'oseille

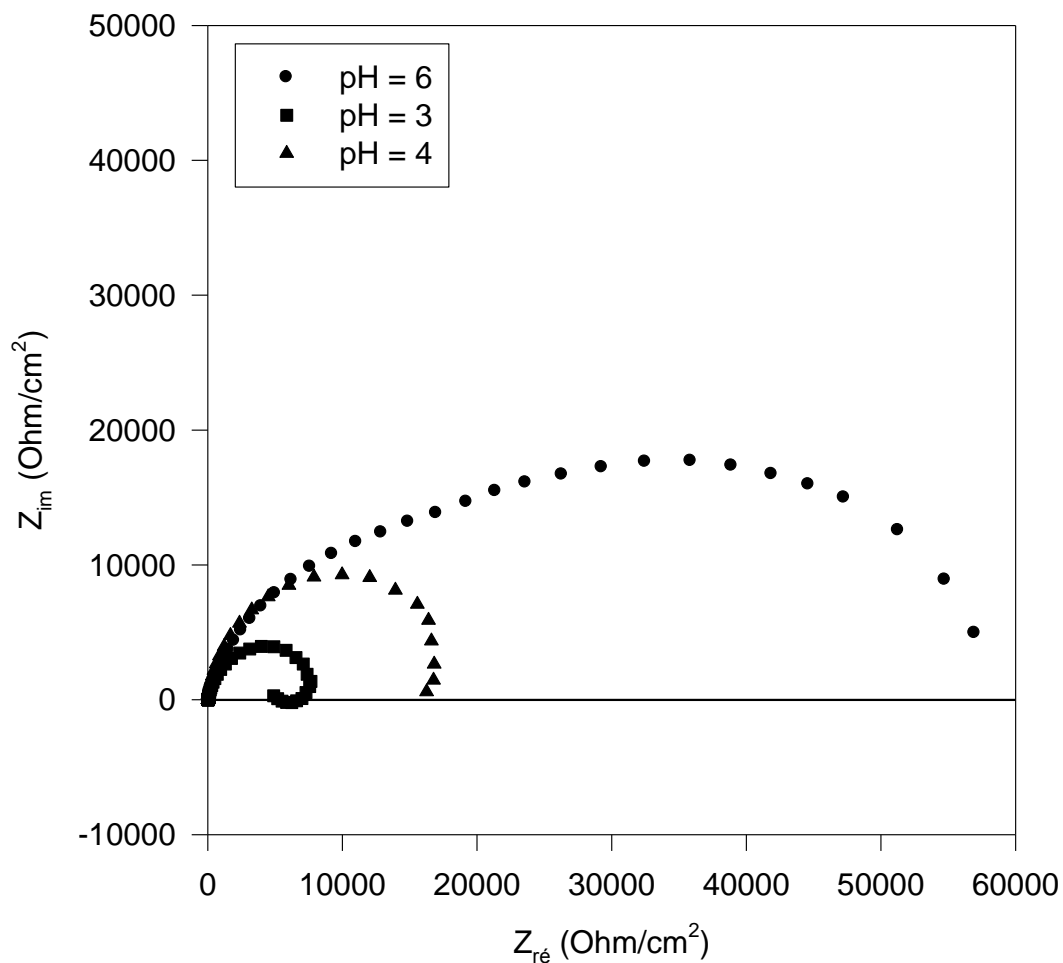
**Tableau VI.9 :** Paramètres de corrosion obtenus dans les solutions d'extrait de jus d'oseille

pH	$E_{\text{corr}}$ (V)	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (mm/an)
3	-0,489	$1,028 \times 10^{-5}$	0,11
4	-0,817	$6,858 \times 10^{-7}$	$7,47 \times 10^{-3}$
6	-0,811	$5,30 \times 10^{-7}$	$5,77 \times 10^{-3}$

On constate qu'à pH = 6, la branche anodique montre une variation importante de courant de corrosion qui se stabilise à partir de 0 V/ECS. Au delà de ce potentiel, le courant de corrosion est inhibé. A pH = 4, on constate que la dissolution du métal se fait selon deux étapes. En effet, on observe d'abord un palier où le courant de corrosion est constant. Cela montre une bonne stabilité du film protecteur. Cependant au delà de - 0,50 V/ECS, on observe une rupture de passivation. Le courant de corrosion augmente et tend vers celui obtenu avec la solution de pH = 6.

A pH = 3, la branche anodique présente deux pentes. La première située de - 0,4 V/ECS à 0,4 V/ECS correspond à une pseudopassivation car les produits de corrosion ne protègent pas suffisamment le matériau. Au-delà de 0,4 V/ECS, on constate une augmentation de la densité du courant de corrosion. Les vitesses de corrosion ont été calculées et sont consignées dans le tableau VI. 9.

### II.2.2.2 Mesures d'impédances



**Figure VI.24 :** Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist obtenus dans les solutions préparées à base de jus d'hibiscus sabdarifa (Oseille de Guinée)

Les diagrammes d'impédance électrochimiques de la figure **VI.24**, une fois de plus montrent une baisse de la résistance de transfert en fonction de l'acidité. On déduit que pour minimiser la dissolution du matériau, il serait judicieux que le pH de la solution soit supérieur à 4.

# **CONCLUSION GENERALE**

Dans la plupart des ménages au Burkina Faso ou même ailleurs en Afrique, les marmites utilisées pour la cuisson des aliments sont confectionnées à partir d'un ramassis de matériaux divers lesquels sont fondus et moulés.

Dans ce travail nous avons voulu analyser le comportement à la corrosion de ce type d'alliage conçu de façon empirique et aussi d'évaluer l'impact sur la santé humaine liée à l'utilisation de ces marmites.

L'analyse de la composition chimique par ICP a montré que ces alliages ont une composition chimique aléatoire. Les proportions en masse de l'aluminium varient entre 87,13% et 98,69%. Ces teneurs sont inférieures à la norme recommandée dans les pays européens (au minimum 99% d'aluminium) pour les objets en aluminium ou en alliages d'aluminium destinés au conditionnement des aliments. Aussi, des teneurs en éléments toxiques comme le chrome, le cadmium, le plomb, ont été révélées par cette analyse. En effet, ces éléments ont un impact toxicologique du fait de leur bioaccumulation.

La diffraction de rayons X a mis en évidence les raies caractéristiques d'une phase principale qui est l'aluminium et la précipitation d'autres phases secondaires. Ces phases secondaires sont des particules intermétalliques grossières. Certaines d'entre elles tels que la greenalite, la silice ou la khatyrkite apportent un effet mécanique bénéfique aux matériaux parce qu'elles améliorent sa résistance mécanique. Mais elles peuvent favoriser la germination des attaques corrosives.

Les observations optiques ont montré que les échantillons présentaient une grande rugosité directement liée aux irrégularités des parois des moules utilisés pour mettre en forme les objets. Il a été de même observé une forte densité de micropores.

Après avoir caractérisé les échantillons, nous nous sommes attachés à étudier le comportement à la corrosion aqueuse des alliages par la mesure de perte de masse et des mesures électrochimiques.

La mesure de perte de masse a montré que la résistance relative à la dégradation du matériau apparaissait dans un ordre cohérent par rapport à la teneur en aluminium dans les échantillons et par rapport au pH. A partir des mesures de perte de masse, nous avons pu estimer les vitesses de corrosion tout au long de l'immersion.

Les mesures électrochimiques ont consisté en l'application de méthodes électrochimiques classiques en courant continu et alternatif sur l'échantillon le plus riche en aluminium (98,69%). Nous avons appréhendé le comportement à la corrosion aqueuse de l'échantillon étudié dans des solutions de sulfate de sodium à différents pH. Ce qui nous a conduit à faire les mêmes essais dans des solutions d'acide alimentaire. La solution obtenue à partir de l'oseille était moins agressive que la solution d'acide citrique. Dans tous les cas, il nous a semblé judicieux que le pH du milieu soit supérieur à  $\text{pH} = 4$  pour minimiser la dissolution de l'échantillon.

Cette étude pourrait être poursuivie afin de mettre au point une méthodologie appropriée pour la confection des marmites artisanales afin de minimiser la contamination des aliments et l'impact sur la santé humaine. Il faut noter aussi que l'étude ne concerne que des échantillons venant de trois ateliers à une période donnée parmi les innombrables ateliers existants.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] **Jonathan IDRAC**, Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires Aluminium-cuivre, Thèse (2005).
- [2] **W. KURZ, J. P. MERCIER, G. ZAMBELLI**, Traité des matériaux, Vol 1, Presses polytechniques et universitaires romandes (1991)
- [3] **A. Michel - J. Bénard**, Chimie Minérale, Masson & Cie, édition Paris (1964)
- [4] Registration record of Aluminium Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminium Alloys. The Aluminium Association N.Y. Last Edition.
- [5] **NF EN 573-3 (2003)**. Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 3 : composition chimique.
- [6] **NF EN 573-4 (2004)**. Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 4 : formes des produits.
- [7] **J. L. Corlet**, Coût de la corrosion/Prévention et lutte contre la corrosion (Thém-Cor 2002) ( 2002).
- [8] **G. Béranger et H. Mazille**, Les facteurs de la corrosion/Prévention et lutte contre la corrosion (2002) ( 2002) pp 1-16.
- [9] **M. M. LOHRENGEL**. Thin anodic layers on aluminium and other valve metals : High field regime. Material & engineering reports, Vol R11, (1993) pp 243-294
- [10] **Corrosion Basics**, chap V, Localised corrosion Ed. Nace (1984) pp. 93-108.
- [11] **C. Vargel**, Corrosion de l'aluminium, Paris : DUNOD (1999),
- [12] **E. L. DIN-STIRBU**, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie de l'automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse (2005)
- [13] **K. A. Yasakau et al.** / Electrochimica Acta 52 (2007) 7651–7659
- [14] **M. REBOUL, P. MAYER**. Intergranular and exifoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys. Journal de physique, Colloque C3, (1987), Vol 48, n° 9, pp 881-888
- [15] **J-L. CORLET**, Métaux et alliages passivables Règles de choix et emplois types, Technique de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, 1994, Vol M 153, pp 2-12
- [16] **D. Landolt**, Traité des Matériaux, Vol. 12, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Lausanne, Presses Polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [17] **R. AVEYARD, D.A. AYDON**. An introduction to the principles of surface chemistry, Great Britain, University Printing House, Cambridge (1973).
- [18] **Max REBOUL** : corrosion des alliages d'aluminium, Technique de l'Ingénieur, COR 325, p 7

- [19] **S. Payan**, Comportement à la corrosion galvanique des matériaux composites à matrice d'alliages d'aluminium renforcée des fibres de carbone haut-nodule. Thèse (2001)
- [20] **E.C.W. Perryman, S. E. Hidden**, relation between the aging and stress-corrosion properties of aluminium-Zinc alloys. Journal of the institute of metals, (1950). Vol. 77. pp 207-235.
- [21] **M. Reboul et R. Canon** : Revue de l'Aluminium(1977), pp 403-426
- [22] **G82-98 (2003)** Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance <http://www.astm.org>
- [23] **Severus H.** The Use of Aluminium—Especially as Packaging Material- in the Food Industry. Aluminium in food and environment, proceeding, Royal society of chemistry, London (1989); pp. 88-101.
- [24] **Tennakone K. and Wickramanayake S.** Aluminium leaching from cooking utensils. Nature.; **325** : 202, (1987)
- [25] **Trapp G. A. and Cannon J. B.** Aluminium pots as a source of dietary aluminium. N Engl J Med. (1981) pp.172-173.
- [26] **Nagy E. and Jobst K.** Aluminium Dissolved from kitchen Utensils. Bull Environ Contam Toxicol. (1994) pp.396-399.
- [27] **Buclez B.** L'aluminium au contact des aliments et la santé. Ann Fals Exp Chim. (1997) : 207-216
- [28] **Grinberg I.** l'aluminium un si léger métal. Paris, Gallimard, (2003) p.128
- [29] **EAA (European Aluminium Association).** L'aluminium dans l'alimentation et l'emballage. In : L'aluminium et la santé, Bruxelles, EAA, (2001).
- [30] **Rao G. V. and Rao Jagannatha K. S.** Aluminium content in selected foods. Fresenius Envir Bull. (1993); pp: 256-261.
- [31] **Samsahl K and Wester PO.** Metallic contamination of food during preparation and storage: development of methods and some preliminary results. Sci Total Environ. (1977) pp. 165-177.
- [32] **Gupta VB et al.** Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? Cell Mol Life Sci. (2005) 143–158.
- [33] **Martin RB.** Aluminum : A neurotoxic product of acid rain. Acc Chem Res. (1994) **27** : 204-210.
- [34] **L'Écuyer L.** Intoxication. Québec. Institut de vie parfaite. (2002)

- [35] **Arezoo C.** The potential role of aluminium in Alzheimer's disease. *Nephrology Dialysis Transplantation*. (2002) pp 17-20.
- [36] **Jansson E. T.** Aluminum exposure and Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*. (2001) pp. 541-549.
- [37] **Edwardson J. A. and Candy J. M.** Aluminium and the pathogenesis of senile plaques : studies in Alzheimer's disease and chronic renal failure. *J Environ Geochem & Health*. (1990); **12** : 94-96.
- [38] **Martyn CN, Osmond C, Edwardson JA, Barker DJP, Harris EC and Lacey RF.** Geographical relation between Alzheimer's disease and Aluminium in drinking water. *The Lancet*. (1989) **14** : 59-62.
- [39] **Gruszow S.** L'aluminium et la maladie d'Alzheimer. *La Recherche* **304** : 36-39. 1997
- [40] **Campbell A, Becaria A, Lahiri DK, Sharman K and Bondy SC.** Chronic exposure to Al in drinking water increases inflammatory parameters selectively in the brain. *J Neurosci Res*. (2004); pp.565–572.
- [41] **André PICOT** Conférence ADNO Paris (2003)
- [42] **C. Rochaix,** Electro, Thermodynamique – Cinétique ; Ed. NATHAN (1996). pp 194-195
- [43] **J. ROBIN** ; Introduction aux méthodes électrochimiques ; éd. Masson et Cie (1967) ;
- [44] **J.G.N Thomas,** The mechanism of corrosion, in Shreir L.L. Jarman R.A and Burstein G.T (editions). *Corrosion control*, Oxford UK, Butterworths Heinemann, pp 40-65 (1994)
- [45] **M. Stern.** Method for determining corrosion rates from linear polarization data, *Corrosion*, (1958), vol.14, n°9, pp. 440-444.
- [46] **H. Uhlig.** *Corrosion and corrosion control*, New York: John Wiley & sons, Inc (1971) p 464.
- [47] **H. Uhlig and R.W.Revie,** *Corrosion and corrosion control*, 3<sup>rd</sup> Ed. New York, (1985), John Wiley & sons, p. 274
- [48] **L. Jaubert.** Thèse de doctorat (2004) INSA de Lyon, pp. 27-30
- [49] Annual Book of ASTM standards, American society for testing and materials, standard practice for "Measurement of corrosion potentials of aluminium alloys", G 69-81, ASTM, Philadelphia, PA, (1994)
- [50] **M. Stern, A.L Geary.** Electrochemical polarization I: A theoretical analysis of the slope of polarization curves. *Journal of electrochemical society*, (1957) vol. 104, n° 1, pp. 559-563

- [51] **B. Normand et col.** Prévention et lutte contre la corrosion, Presses polytechniques et universitaire romanes (2004) pp. 460-469
- [52] **R. Rosliza et al.** / Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 281–288
- [53] **I. Epelboin and al** ; alternating current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion testing. In American society for testing and materials (1981) pp.150-166
- [54] **ASTM standard G102-89**, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, US (2004).
- [55] **D. Fyfe.** Corrosion, Oxford: Butterworth-heinemann (1994) pp 26-37
- [56] **N. Hackerman and al.** Inhibitors in Corrosion NACE, Houston (1984): NACE international, pp 127-146.
- [57] **G. Mankowski et al.** Corrosion par piqûres, les Ed de Phys (1992) pp 204-205
- [58] **N. G. Fontana.** Modern theory-principles, Corro. Eng. New York (1986), pp 445-481
- [59] **S. Rossi et al.** /Materials Chemistry and Physics 105 (2007) pp.260–267
- [60] **A. J. Bard.** Electrochimie, principes, méthodes et applications. Masson (1983)
- [61] **F. Vacandio.** Thèse unique (2000), Université de Provence
- [62] **L. Bonou.** Thèse d'état (2001), Université de Ouagadougou pp.32-35
- [63] **L. Bonou,** Thèse de 3ème cycle (1993). Université de Ouagadougou
- [64] **F. Bellenger,** Thèse unique (2002), INSA de Lyon pp. 53-55
- [65] **B. Tremillon,** Electrochimie analytique et réaction en solution Ed Masson (1993) pp. 183-224.
- [66] **M Librini,** Thèse de doctorat, Lille 1 (2005) p.25
- [67] **A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh** / Corrosion Science 46 (2004) 1129–1140
- [68] **J.T.B. Gundersen et al.** - *Corrosion Science* 46 (2004) pp. 265–283
- [69] **J. R. Leclère and R. C. Newman,** J. Electrochem. Soc., 149, p. B52-B56, (2002).
- [70] **Reboul M. C., T. Warner, H. Mayet and B. Baroux** "A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys." *Corrosion Review* 15, (1997) pp. 471-496.
- [71] **A. Conde, J. J. Damborenea** - Evaluation of exfoliation susceptibility by means of the electrochemical impedance spectroscopy. *Corr Sci.* vol. 42, (2000), pp 1363-1377
- [72] **A. Conde, J. J. Damborenea;** Electrochemically modelling of exfoliation corrosion behaviour of 8090 alloy. *Electrochimica Acta* Vol 43 ; (1998), n°10 ; pp 849-860

- [73] **M. Keddam, C. Kuntz, H. Takenouti et al**; exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance *Electroch. Acta* vol 49 n° 42 (**1997**), p. 87-97
- [74] **I. V. Aoki et al** : *Electrochimica Acta* 46 (**2001**) 1871–1878
- [75] **F.M. Reis et al.** / *Electrochimica Acta* 51 (**2006**) 1780–1788
- [76] **C. Purry et al.** / *International Journal of Fatigue* 25 (**2003**) 1175–1180
- [77] **F. J. Martin et al.** / *Corrosion Science* 47 (2005) 3187–3201
- [78] **De Wit et Al**, *Electrochimica acta* 41 (1996) 1111- 1119.