

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

École Doctorale
Sciences et Technologies

Laboratoire de Chimie Moléculaire et des
Matériaux (LCCM)



N° d'ordre **313**

Thèse Présentée

Par : Jacques SAWADOGO

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Ouagadougou

Option : Sciences Appliquées

Spécialités : Chimie Physique et Electrochimie

**CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES USTENSILES DE
CUISINE FABRIQUÉS ARTISANALEMENT AU BURKINA FASO**

Soutenue le **29 Janvier 2015** devant le jury composé de :

Président : **M. Dominique Codjo Koko SOHOUNHLOUE**, Professeur Titulaire de Chimie, Université
D'Abomey-Calavi- Benin

Membres : - **M. Jean Boukari LEGMA**, Professeur Titulaire de Chimie, Université de Ouagadougou
(Directeur de thèse)

- **M. Adama SABA**, Professeur Titulaire de Chimie, Université de Ouagadougou
- **M. Boundjou - Gbandi DJANEYE**, Professeur Titulaire de Chimie, Université de Lomé –
Togo (**Rapporteur**)
- **M. Alassane ABDOULAYE**, Professeur Titulaire de Chimie, Université Abdou Moumouni de
Niamey – Niger (**Rapporteur**)
- **M. Arsène YONLI**, Maître de conférences, Université de Ouagadougou, Burkina Faso
(**Rapporteur**)

«En présence d'un risque avéré, on ne saurait s'abriter derrière l'absence de certitude scientifique pour ne pas décider.» "Jacques Weber"



DÉDICACES

À la mémoire de mon père Pateinlileba SAWADOGO

À la mémoire de Monsieur Guilga Marcel SAWADOGO

À la mémoire de mon oncle Toumsida SAWADOGO

À la mémoire de Monsieur Nabonswendé Achile SAWADOGO

*À la mémoire de tous les défunts du Buisson Ardent de l'Université Ouaga I Professeur
Joseph KI-ZERBO*

«Tout ce qui mérite d'être fait, mérite d'être bien fait» "Jacques SAWADOGO"



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe de Chimie Physique et d'Electrochimie, dirigé par le professeur Jean Boukari LEGMA, du Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM), de l'Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées (UFR/SEA) de l'Université de Ouagadougou.

Un adage africain dit : « un seul doigt ne peut pas ramasser de la farine ». En effet, seule, je n'aurais pas pu porter à terme ce travail. Nombreuses sont les personnes et les laboratoires qui ont œuvré à son aboutissement heureux. Je ne saurais, certes, faire une liste exhaustive de toutes ces bonnes volontés, mais je tiens à témoigner ma profonde gratitude à tous.

Tout d'abord je rends grâce à Dieu le père tout - puissant, pour la santé qu'il m'a accordée lors de ces années de travail et sans qui je n'aurais pas pu vivre cette grande expérience.

Je tiens à remercier Monsieur **Jean Boukari LEGMA**, Professeur titulaire à l'Université de Ouagadougou et directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche depuis 2006, d'avoir eu la patience nécessaire afin de m'amener à finaliser ce travail qui m'a semblé bien souvent insurmontable. Il a suivi sans relâche mes travaux, avec lui j'ai appris non seulement de l'électrochimie et la corrosion, mais aussi la logique de la recherche. Merci pour votre confiance professeur, votre soutien surtout au moment de la rédaction de ce document, vos conseils et vos encouragements. Trouvez sur ces lignes l'expression de ma profonde gratitude.

La réalisation de l'ensemble des travaux de la présente thèse a été rendue possible grâce à l'appui financier de la Coopération Universitaire Institutionnelle Francophone de Belgique (CUIF), les stages d'études et logistiques dont j'ai pu bénéficier et sans lesquels il m'aurait été difficile de réaliser ce travail. Qu'elle soit rassurée de nos sincères remerciements.

Je témoigne ma grande reconnaissance aux illustres rapporteurs et membres de jury qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Principalement, aux Professeurs **Jean Boukari LEGMA** (Professeur Titulaire de Chimie à l'Université de Ouagadougou), **Dominique Codjo Koko SOHOUNHLOUE** (Professeur Titulaire de Chimie à l'Université d'Abomey-Calavi du Benin), **Adama SABA** (Professeur Titulaire de Chimie à l'Université de Ouagadougou), **Boundjou - Gbandi DJANEYE** (Professeur Titulaire de Chimie à l'Université de Lomé -Togo), **Alassane ABDOULAYE** (Professeur Titulaire de Chimie à l'Université Abdou Moumouni de Niamey - Niger) et au Docteur **Arsène YONLI** (Maître de conférences à l'Université de Ouagadougou - Burkina Faso).

Je remercie également Monsieur **Harouna TRAORE**, Professeur Titulaire émérite de chimie qui malgré la distance a su nous donner de bons conseils et des indications avisées dans la réalisation de notre travail.

Je voudrais exprimer ma chaleureuse reconnaissance et mes sincères remerciements au Professeur **Lucien Désiré BONO** et au Docteur **Boubié GUEL** pour leurs présences et conseils qui m'ont été très bénéfiques.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici mes vifs remerciements aux Professeurs **Marie-Paule DELPLANCKE-OGLETREFE** et **Claudine BUESS-HERMAN** de l'Université Libre de Bruxelles (ULB) pour m'avoir accueilli dans leurs équipes de recherches lors de mes stages d'études à Bruxelles, et d'avoir mis tous les moyens matériels nécessaires à ma disposition pour faciliter mes analyses. Je me souviendrai toujours de leur aide efficace, des critiques pertinentes et judicieuses qu'elles m'ont toujours prodiguées. Qu'elles veuillent trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude et l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier très sincèrement les Professeurs **Guy Venance OUEDRAOGO**, **Adama SABA**, **Raguinaba OUEDRAOGO**, **Abdoul Dorosso SAMATE**, **Yvonne BONZI/COULYBALY** dont les conseils m'ont été très utiles, pour mon initiation à la recherche lors de la préparation de mon mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) en chimie. Je leur exprime également ma profonde gratitude pour les enseignements qu'ils ont bien voulu me dispenser.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance également à mes aînés de laboratoire à savoir **Dr Souleymane KOLOGO**, **Dr Alpha KIEMBA**, **Dr Moussa BOUGOUMA**, **Dr Tambi RAMDE**, **Monsieur Maman Ahmed MAZOU** pour leurs aides, disponibilités et leurs innombrables explications qui m'ont été très bénéfiques.

J'ai pu travailler sans grandes difficultés au sein de l'Equipe de Chimie Physique et d'Electrochimie (ECPE) sans doute à cause du climat favorable, agrémente de respect et d'assistance mutuels qui ont prévalu entre les doctorants. Que **Mahamane Ayouba AbdoulKadri**, **Corneille BAKOUAN**, **Tibo ZOROMÉ**, **Mamadou NIMI**, **Alassane SORGHO**, **Ousmane TAPSOBA**, **Alassane SORO**, **Fousseni SOMA** trouvent ici mes remerciements pour la franche collaboration durant toute ces années.

Une pensée toute particulière aux **Dr Thomas DONEUX**, **Bernard NISOL**, **Christophe Jennifer**, **De Rache Aurore** ainsi qu'à **Anne MEUNIER** pour leurs conseils, innombrables explications et soutiens qui m'ont été bénéfiques.

Je remercie Monsieur Issaka SONDE, Pharmacien Hémobiologiste d'avoir participé à la correction de cette œuvre.

Une intension particulière à Eric et Philippe pour m'avoir fourni le matériel nécessaire pour mes manipulations au service CHANI de l'Université Libre de Bruxelles.

Je remercie également le professeur Martin LOMPO (UFR - SVT) pour avoir permis le polissage de mes échantillons et la prise des images micrographiques.

Que monsieur Jean Claude WOUEDRAOGO (Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS)) soit remercié pour l'acquisition des tubes en quartz lors de la réalisation de mes électrodes d'études.

Je remercie Monsieur Yacouba SAWADOGO (artisan fondeur d'aluminium à la zone I, Ouagadougou) et les autres artisans pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour l'analyse de la qualité des produits issus du recyclage des déchets d'aluminium.

Je remercie les Docteurs Issa TAPSOBA, Samuel PARE et le Professeur Adama SABA de l'Université de Ouagadougou qui ont accepté de lire mon manuscrit et d'y apporter des corrections.

Je remercie très sincèrement mon grand frère Achille N. SAWADOGO et à son épouse Nadège SAWADOGO pour ce qu'ils ont toujours fait pour moi.

J'ai également une pensée très particulière pour celle, qui depuis longtemps me tient compagnie, m'a témoignée de son affection et de son Amour, m'a soutenu et m'a encouragé : Madame SAWADOGO GENEVIEVE/TRAORE, sois remerciée pour tout. Je pense aussi à ta famille qui me reçoit toujours très gentiment comme leur fils.

Ce travail est dédié particulièrement à mon fils Joshua Ange Michel SAWADOGO né le 29 Février 2012.

À ma mère Alimata GARBAH malade et à mes parents à qui je dois tout, mes frères, mes nièces, mes neveux et mes sœurs qui, même sans l'avoir forcément exprimé, se sont un peu inquiétés de mon choix de faire de longues études, je leur dis merci pour leur patience et les sacrifices consentis à mon égard.

Merci à tous ceux dont les noms n'ont pas pu être cités, mais qui, de loin ou de près, ont discrètement, mais efficacement, contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je ne saurais terminer sans remercier le BUISSON ARDENT (Renouveau Charismatique Catholique de l'Université Ouaga I Professeur Joseph KI-ZERBO) pour son soutien spirituel, en particulier tous les membres de l'INTERCESSION.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons étudié la microstructure, la composition chimique et le comportement à la corrosion en milieux culinaires de quelques alliages d'aluminium recyclés dans l'artisanat du Burkina Faso. Pour cela, quatre types d'échantillons ont été sélectionnés dans quatre 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 optique. Il apparaît que de nombreuses phases sont réparties à la surface, de taille micrométrique. Ces phases de formes et de dimensions variables sont présentes dans tous les échantillons d'aluminium analysés.

La spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) et la fluorescence de rayons X (XRF) ont permis d'analyser la composition chimique des alliages. Ces analyses ont montré que les échantillons prélevés ont une composition assez variée en fer, cuivre, zinc, étain, manganèse, magnésium, silicium, soufre, plomb... mais que la teneur en aluminium était comprise entre 82 et 91%. Ces teneurs sont inférieures à la norme recommandée par l'Union Européenne (99%) pour les objets en aluminium ou en alliages d'aluminium destinés au conditionnement des aliments.

Des analyses de surface (XPS) ont été mises à profit pour caractériser l'état de surface des échantillons d'ustensiles de cuisine et d'identifier les performances des différents milieux de cuisson.

La diffraction des rayons X a permis d'identifier des phases cristallines dans les matériaux étudiés. L'aluminium a toujours été identifié comme phase principale ainsi que le silicium; mais d'autres phases secondaires ont été mises en évidence. Il s'agit des phases de type CuZnS , MnO_2 , du Si, Cu_3Al_2 , et une phase de type $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDAX (Energy-Dispersive X-ray Analysis) a permis d'identifier la nature des éléments chimiques constituant une surface micrométrique ciblée (surface étudiée). Cette technique est aussi quantitative, car elle permet d'évaluer les proportions des éléments dans les différents échantillons dans la zone étudiée.

La technique de microdureté de Vickers a aussi été utilisée pour évaluer les propriétés mécaniques des échantillons et de conclure que l'échantillon No 3 contenant moins de silicium (4,27% at.) est plus dur que les autres.

Les tests de corrosion ont porté sur les mesures de pertes de masse, le suivi du potentiel libre et des mesures des résistances de polarisation par le tracé des courbes de polarisation des échantillons No 1 et No 3 en milieux culinaires.

L'application de toutes ces méthodes a permis de comprendre que la résistance à la corrosion de tous les échantillons étudiés était uniquement proportionnelle à la teneur en silicium.

Mots clés : *Ustensiles de cuisine, Microscopie Optique, physico-chimique, MEB, Dureté, corrosion*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	5
CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE SUR L'ALUMINIUM ET GENERALITES SUR LA CORROSION DE L'ALUMINIUM.	7
I. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium	7
I.1. Description de l'atome de l'aluminium	8
I.2. Comportement de l'aluminium en solution aqueuse	9
II. Utilisation domestique de l'aluminium	10
II.1. Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agroalimentaire	12
II.1.1. Les alliages utilisés en agroalimentaire	12
II.1.2. Classification des alliages d'aluminium en fonction de leur utilisation [17]	13
II.1.2.1. Aluminium ou alliage avec un revêtement organique – usage unique	13
II.1.2.2. Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé – usage répétitif	13
II.1.2.3. Aluminium ou alliage non revêtu – usage unique	14
II.1.2.4. Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage répétitif	14
II.1.3. Ustensiles de cuisine en aluminium fabriqués dans l'artisanat	14
II.2. Casseroles et assimilés	15
II.3. Emballages et film d'aluminium	16
III. Métabolisme de l'aluminium	16
III.1. Les apports	17
III.1.1 Apports par l'environnement	17
III.1.2 Apports par l'eau	18
III.1.2.1. Concentrations en aluminium des eaux douces	18
• Aluminium provenant de l'atmosphère	19
• Aluminium provenant du flux de matière sol-eau	19
• Aluminium provenant de formes dissoutes.	19
III.1.2.2. Apports par l'eau et les traitements de l'eau de réseau de distribution publique	20
III.1.2.2.1. Apports par les ustensiles et les emballages	20
III.1.2.2.2. Apports lors de la cuisson	21
III.1.2.2.3. Apports quotidiens	22
III.2. Absorption de l'aluminium	22
III.2.1. Voie cutanée	22
III.2.2. Voie digestive	23
III.2.3. Voie pulmonaire	23
III.3. Toxicité de l'aluminium	24
III.3.1. Sources industrielles	24
III.3.2. Sources médicamenteuses et cosmétiques	24

IV. Généralités sur la corrosion de l'aluminium	25
Introduction	25
IV.1. Aluminium et phénomène de corrosion	25
IV.1.1. Caractéristiques physiques et mécaniques de l'aluminium pur	25
IV.1.2. Généralités sur les propriétés physico chimiques de l'aluminium et ses alliages	26
IV.1.2.1. Définitions	26
IV.1.2.2. Comportement de l'aluminium en milieu aqueux	27
IV.1.2.3. Les alliages	29
IV.1.2.4. Dépassivation de l'aluminium	32
IV.1.2.5. Corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)	33
IV.1.2.6. Corrosion sous contrainte (C.S.C)	34
IV.1.2.7. Corrosion caverneuse (crevice corrosion) ou corrosion sous dépôt	36
IV.1.2.8. Corrosion par érosion	37
IV.1.2.9. Corrosion galvanique	37
IV.1.2.10. Corrosion par piqûre	38
• Amorçage des piqûres	39
• Propagation des piqûres	40
IV.1.2.11. Corrosion feuilletante	41
IV.1.3. Rôle des éléments d'addition	42
IV.1.4. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses	46
IV.1.5. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium	47
V. Conclusion partielle	48

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ----- 50

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE RECYCLAGE DES DECHETS D'ALUMINIUM AU BURKINA FASO (OUAGADOUGOU)----- 58

I. Introduction	58
II. Le recyclage – définitions	59
III. Recyclage de l'aluminium – la fonte	60
III.1. Histoire de la fonderie	60
III.2. Principe général de la fonderie	60
III.3. Techniques de production	61
IV. Préparation de l'alliage	61
IV.1. La matière première	61
IV.2. Le moulage au sable	63
IV.2.1. Les moules non permanents	63
IV.2.2. Les moules indestructibles ou moules permanents	63
IV.3. Coulage et démoulage	64
IV.4. Propagation technique massive et homogène	65
V. Analyse des paramètres techniques	69
V.1. Procédé de moulage	69

V.2. Sable de fonderie -----	70
V.3. Fusion et coulée du métal -----	71
V.4. Élaboration des alliages -----	73
VI. Insuffisance et limite du recyclage artisanal-----	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	76
CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE DES USTENSILES DE CUISINE (MARMITES ARTISANALES) FABRIQUES AU BURKINA FASO-----	80
I. Introduction -----	80
II. Étude bibliographique -----	80
II.1. Contexte réglementaire européen -----	80
II.2. Le transfert de matière des ustensiles en aluminium -----	81
III. Alliages-----	82
III.1. Alliages étudiés -----	82
III.2. Préparation des échantillons -----	82
III.2.1. Polissage des échantillons -----	83
III.2.2. Attaque chimique -----	83
IV. Étude de la qualité métallurgique des alliages artisanaux-----	84
IV.1. Protocole expérimental-----	84
IV.1.1. Les échantillons -----	84
IV.1.2. Alliages issus du recyclage-----	84
IV.1.3. Tests et analyses-----	84
IV.1.3.1. Microstructure des alliages -----	84
IV.1.3.1.1. Microscopie Optique (MO)-----	85
IV.1.3.1.2. Microscopie électronique à Balayage (MEB)-----	85
IV.1.3.2. Composition chimique des alliages -----	86
IV.1.3.2.1. Spectrométrie de Fluorescence X (XRF) -----	86
IV.1.3.2.2. Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES) -----	87
IV.1.3.2.2.1. Définition -----	87
IV.1.3.2.2.2. Protocole de mise en solution pour analyse ICP-OES-----	87
IV.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) -----	88
IV.1.3.3.1. Production des rayons X -----	88
IV.1.3.3.2. Loi de Bragg -----	88
IV.1.3.3.3. Intensité de raies de diffraction -----	90
IV.2 Caractérisation mécanique des alliages-----	90
IV.2.1. Dureté de Vickers -----	90
IV.2.2. Principe de la mesure et définition de l'échelle de Vickers-----	91
IV.2.3. Microdureté de Vickers-----	93
V. Résultats expérimentaux -----	94
V.1. Analyse chimique des échantillons-----	94
V.2. Étude de la microstructure des alliages-----	98

V.2.1. Données générales -----	98
V.2.2. Identification des phases présentes -----	100
V.2.2.1. Microscopie Optique (M.O)-----	100
V.2.2.2. Analyse des différentes phases par Diffraction des Rayons X -----	102
V.2.2.2.1. Échantillon témoin -----	103
V.2.2.2.2. Alliage échantillon No 1 (château Zone 1) -----	104
V.2.2.2.3. Alliage échantillon No 2 (Goughin secteur 7), alliage échantillon No 3 (marché de Goughin) et alliage échantillon No 4 (Zone non lotie secteur 50)-----	104
V.2.2.3. Analyse chimique des phases (MEB & EDAX) -----	106
V.2.2.3.1. Avant l'attaque chimique-----	106
V.2.2.3.2. Après l'attaque chimique-----	110
VI. Caractérisation mécanique des alliages (ustensiles de cuisine) -----	114
VII. Discussion -----	114
VIII. Conclusion -----	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	118

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT A LA CORROSION EN MILIEUX CULINAIRES DES USTENSILES DE CUISINE ARTISANAUX ----- 122

I. Introduction -----	122
II. Mesure de la corrosion des alliages artisanaux en milieux culinaires -----	122
II.1. Protocole expérimental-----	122
II.1.1. Échantillons étudiés -----	122
II.1.2. Tests et analyses -----	123
II.1.2.1. Microscopie Optique-----	123
II.1.2.2. Analyse par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) -----	123
II.2. Étude électrochimique du comportement à la corrosion des alliages d'aluminium du Burkina Faso----	125
II.2.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique -----	126
II.2.2. Évolution du potentiel libre en fonction du temps -----	128
II.2.3. Tracés des courbes de polarisation ou voltampérométriques -----	129
La première méthode de Stern (méthode graphique)-----	132
II.2.4. Mesure de la résistance de polarisation (RP) au cours du temps (méthode Stern et Geary) -----	133
La seconde méthode de Stern-----	133
II.3. Préparation des échantillons-----	135
II.4. Milieux d'étude de la corrosion -----	135
III. Résultats expérimentaux -----	137
III.1. Analyse par Spectrométrie des Photoélectrons X (XPS)-----	137
III.2. Résultats qualitatifs : étude de la microstructure des échantillons-----	139
IV. Résultats de l'étude électrochimique du comportement à la corrosion en milieu culinaire des ustensiles de cuisine dans les différents milieux de cuisson -----	145
IV.1. Pertes de masse -----	145

IV.1.1. Influence de la composition chimique des alliages -----	148
IV.1.2. Influence du milieu -----	148
IV.2. Le transfert de matière (éléments chimiques) aux aliments -----	149
IV.3. Étude du comportement à la corrosion -----	150
IV.3.1. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu eau du réseau local.	150
IV.3.1.1. Évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction de la durée d’immersion-----	150
IV.3.1.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu eau de distribution publique de la ville de Bruxelles -----	151
IV.3.1.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson-----	152
IV.3.2. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu eau réseau public + riz brisé -----	153
IV.3.2.1. Évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de cuisson -----	153
IV.3.2.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu eau + riz brisé-----	154
IV.3.2.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson -----	156
IV.3.3. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée	156
IV.3.3.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d’immersion -----	156
IV.3.3.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu tomate fraîche transformée en purée -----	157
IV.3.3.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson -----	158
IV.3.4. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu tomate pâte concentrée en comparaison avec la tomate fraîche pelée -----	159
IV.3.4.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d’immersion -----	159
IV.3.4.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu concentrée de tomate -----	160
IV.3.4.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson -----	161
IV.3.5. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu eau de distribution publique + sel 3g/L -----	161
IV.3.5.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d’immersion -----	162
IV.3.5.2. Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans le milieu eau + sel (3 g/L) -----	162
IV.3.5.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson -----	164
V. Discussion des résultats -----	164
VI. Conclusion -----	164
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	166
CONCLUSION GENERALE -----	170
PERSPECTIVES : -----	172
ANNEXE I : REGLEMENTATION (NORME FRANÇAISE) -----	175
ANNEXE II : APPAREIL DE MESURE DE L’ICP-OES -----	176
ANNEXE III : DIFFRACTOMETRE DE RAYONS X DE TYPE SIEMENS D5000 -----	176

**ANNEXE IV : LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLE A L'EDAX
(MEB)-----177**

ANNEXE V: QUELQUES DEFINITIONS-----179

FIGURES

Figure 1 : Distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions aqueuses en fonction du pH d'après la référence [9] -----	10
Figure 2 : Exemple d'utilisation de l'aluminium par secteur d'utilisation (% de consommation). -----	11
Figure 3 : Ustensiles (marmites) de cuisine de l'artisanat de Ouagadougou (Photo Jacques SAWADOGO) -----	14
Figure 4 : Matières premières utilisées pour la fabrication des ustensiles de cuisine (Photo Jacques SAWADOGO)-----	15
Figure 5 : Cycle de l'aluminium [24] -----	16
Figure 6 : Sources de l'aluminium pour l'homme-----	22
Figure 7 : Couches et phénomène d'adsorption du film d'oxyde -----	28
Figure 8 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau [79]-----	29
Figure 9 : Phénomène de corrosion localisée de l'aluminium en milieu chloré [80] -----	33
Figure 10 : Vue en coupe d'un échantillon d'alliage 6013T6 ayant subi une corrosion intergranulaire -----	34
Figure 11 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 -----	34
Figure 12 : Mécanismes de propagation des fissures de CSC dans les alliages d'aluminium [92, 93].-----	35
Figure 13 : Mécanisme proposé de la corrosion d'un acier sous dépôt. -----	36
Figure 15 : Mécanisme proposé de la piqûration de l'aluminium [107]-----	39
Figure 16 : Vue en coupe d'un échantillon d'alliage 2024T3 développant la corrosion feuilletante [81]. -----	41
Figure 17 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [72]-----	42

Figure 18: 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. -----	46
Figure 19 : Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium -----	47
Figure 20 : Moyens de prévention de la corrosion. -----	48
Figure II.1 : Exemples d'objets décoratifs réalisés avec des objets métalliques recyclés (a) Moto (b) avion -----	58
Figure II.2 : Four : aspect général et coupe transversale -----	62
Figure II.3 : Exemple de châssis -----	64
Figure II.4 : Coupe transversale du dispositif de moulage -----	65
Figure II.5 : Les deux parties du modèle -----	66
Figure II.6 : Finition -----	68
Figure II.7 : Abaque de Roinet -----	70
Figure II.8 : Four artisanal -----	72
Figure II.9 : Turbine de ventilation du Four artisanal -----	73
Figure II.10 : Diagramme de phase Al-Si -----	74
Figure II.11: Diagramme schématique aluminium/silicium -----	74
Figure III.1 : Polisseuse à disque (MECAPOL P251). -----	83
Figure III.2 : Famille de plans cristallins de la loi de Bragg -----	89
Figure III.3 : Schéma d'une figure de diffraction et définition de l'ordre de diffraction n. ---	89
Figure III.4: Schéma du principe de la mesure de dureté de Vickers et l'empreinte d'indentation (a) Image de gauche : indenteur type Vickers. (b) Image de droite : dispositif d'essai de Vickers et (c) empreinte laissé par l'indenteur. 1) écran de visualisation de l'empreinte 2) indenteur 3) platine porte échantillon. -----	92
Figure III.5 : Microduromètre de Vickers, 1 : pénétrateur pyramidal ; 2 : objectifs du microscope -----	94

Figure III.6 : Microstructures représentatives des surfaces polies non attaquées des alliages d'aluminium du Burkina Faso -----	100
Figure III.7 : Microstructures représentatives des surfaces polies après attaque par HF 5%. -----	101
Figure III.8 : Microstructure de l'échantillon témoin observé au microscope optique ----	102
Figure III.9: Diffractogrammes de diffraction des rayons X (XRD) : -----	105
a : échantillon témoin, b : Château Zone I, c : Goughin I, d : Goughin II, e : Zone non Lotie -----	105
Figure III.10 : Observation au MEB des échantillons d'ustensiles de cuisine, zone non attaquée -----	107
Figure III.11 : Observation au MEB de l'échantillon No 1 présentant les pores -----	108
Figure III.12 : Composition chimique de différentes phases dans les échantillons analysés (échantillon No 1) -----	108
Figure III.13 : Cartographies MEB/EDAX de l'échantillon No 1 Répartition de l'aluminium en vert, silicium en rouge. -----	109
Figure III.14 : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes particules intermétalliques grossières de l'échantillon No 1 et leurs spectres EDAX correspondant -----	110
Figure III.15 : MEB de l'alliage d'aluminium de l'échantillon No 1 issus d'ustensiles de cuisine a) zone observée au MEB b) composition chimique-----	111
Figure III.16 : Cartographies MEB/EDAX de l'échantillon No 1 permettant d'identifier l'alliage FeSiAl ₅ -----	111
Figure III.17 : Identification du composé Mg ₂ Si sur l'échantillon No 1 représentatif-----	112
Figure III.18 : Analyse de la zone pointée sur l'échantillon No 1 -----	113
Figure III.19: a) Observation au MEB de la plaquette b) composition chimique de la plaquette issue de l'échantillon No 1 -----	113
Figure IV.1: Schéma descriptif d'un processus XPS décrivant la photoionisation d'un électron-----	125
Figure IV.2 : Schéma global de l'installation -----	126

Figure IV.3 : Schéma de l'électrode de travail-----	128
Figure IV.4 : Courbes théoriques d'évolution de potentiels d'abandon au cours du temps [12] -----	129
Figure IV.5: Courbe théorique de polarisation potentiodynamique théorique -----	130
Figure IV.6: Détermination du courant de corrosion -----	131
Figure IV.7 : 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 la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} ^[17] .-----	132
Figure IV.8 : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [12]-----	133
Figure IV.9 : Spectres XPS en surface de l'échantillon No 1 d'ustensile de cuisine dans les différents milieux culinaires-----	137
Figure IV.10 : Spectres XPS en surface de l'échantillon No 3 d'ustensile de cuisine dans les différents milieux culinaires-----	138
Figure IV.11 : Microstructures représentatives des surfaces polies non attaquées d'alliages d'aluminium du Burkina Faso (Microscope optique) a et b pores -----	140
Figure IV.12 : Images de la microscopie optique des alliages d'aluminium du Burkina Faso après l'attaque chimique (HF 5%) illustrant les phases constituantes -----	141
Figure IV.13: Observation au Microscope optique de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau publique + sel à la température ambiante -----	142
Figure IV.14: Observation au Microscope optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau publique + sel à la température ambiante -----	142
Figure V.15: Observation au M.O de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau publique + sel (3g/L) porté à ébullition ébullition pendant 60 minutes -----	143
Figure V.16: Observation au M.O de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau publique + sel (9g/L) porté à ébullition pendant 60 minutes -----	143
Figure IV.17: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau publique bouillante (3 g/L) pendant 60 minutes -----	144

Figure IV.18: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau publique + riz brisé porté à ébullition pendant 60 minutes--- 144

Figure IV.19: Observation au Microscopie de la corrosion de l'échantillon No 3 ----- 145

Dans le milieu concentré de tomate porté à ébullition Pendant 60 minutes ----- 145

Figure IV.20: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu tomate fraîche pelée porté à ébullition pendant 60 minutes ----- 145

Figure IV.21 : Courbes d'évolution de la perte de masse calculée en fonction du temps de cuisson dans les différents milieux étudiés porté à ébullition ----- 146

Figure IV.22 : Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau de réseau publique: (a) échantillon No 1 ; (b) échantillon No 3.----- 151

Figure IV.23 : Evolution de la Rp en fonction du temps de cuisson dans le milieu eau de réseau publique. ----- 152

Figure IV.24 : Suivi du potentiel libre dans un mélange eau + riz brisé ----- 153

Figure IV.25: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau + riz brisé : (a) échantillon No 1 ; (b) échantillon No 3. ----- 154

Figure IV.26 : Evolution de la Rp en fonction du temps de cuisson dans un mélange d'eau de réseau publique + riz brisé----- 156

Figure IV.27: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu tomate fraîche pelée : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3. ----- 157

Figure IV.28 : Evolution de la Rp en fonction du temps de cuisson dans un mélange de tomate fraîche pelée. ----- 158

Figure V.29: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu tomate concentrée : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3. 160

Figure V.31: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau + sel titrée à 3g/L : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3. ----- 162

Figure IV.32: Evolution de la Rp en fonction du temps de cuisson dans un mélange d'eau de distribution publique + sel titrée à 3g/L ----- 164

TABLEAUX

Tableau 1 : Répartition par secteur de l'aluminium -----	12
Tableau 2 : Teneurs maximales admises pour les alliages d'aluminium en contact avec des aliments d'après la Norme française NF EN 601 de juillet 2004 -----	12
Tableau 3 : Abondance d'éléments dans la lithosphère et chez l'homme (exprimée en ppm) et leur abondance relative chez l'homme [23] -----	17
Tableau 4 : Modifications allotropiques de l'alumine -----	28
Tableau 5 : DéNomination des différents alliages d'aluminium. -----	30
Tableau 6 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C [103-105] -----	38
Tableau 7 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages [73]. -----	43
Tableau 8 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chlorure [73]. -----	44
Tableau 9 : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent [115]. Immersion des matériaux dans une solution à 0,5M NaCl durant 3 semaines -----	45
Tableau 10 : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium renforcés et Non renforcés. -----	45
Tableau II.1 : Dimensions des châssis utilisés pour la fabrication des marmites -----	64
Tableau II.2 : Comparaison entre épaisseurs de parois mesurées sur les marmites et prévues par l'abaque de Roinet. -----	69
Tableau III.1 : Teneurs maximales admises pour les alliages d'aluminium en contact avec des aliments d'après la Norme française NF EN 601 de juillet 2004 -----	80
Tableau III.2 : Composition chimique (XRF) en % massique des échantillons récoltés auprès des fondeurs du Burkina Faso et teneurs maximales admises par la Norme NF EN 601 (juillet 2004). -----	95

Tableau III.3 : Composition chimique donnée par ICP en % massique des échantillons récoltés auprès des fondeurs du Burkina Faso-----	96
Tableau III.4 : Dureté moyenne $Hv_{0,3}$ des échantillons d'alliages d'aluminium du Burkina Faso étudiés. -----	114
Tableau IV.1: Composition chimique, nature des liaisons et du degré d'oxydation de ces éléments de la surface d'aluminium avant et après attaque culinaire -----	139
Tableau IV.2: Vitesse de dégradation de la surface des échantillons dans les différents milieux entre l'état de 15 mn et l'état 60 mn soit après 45 mn de corrosion -----	147
Tableau IV.3 : Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau en fonction du temps -----	150
Tableau IV.4 : Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau + riz brisé en fonction du temps de cuisson -----	153
Tableau IV.5 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau + riz brisé de l'échantillon No 1 -----	155
Tableau IV.6: Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau + riz brisé de l'échantillon No 3 -----	155
Tableau IV.7: Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée en fonction du temps de cuisson-----	157
Tableau IV.8 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate fraîche pelée de l'échantillon No 3-----	158
Tableau IV.9 : Comparaison de la variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée en fonction du temps de cuisson -----	159
Tableau IV.10 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate concentrée de l'échantillon No 1 -----	160
Tableau IV.11 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate concentrée de l'échantillon No 3 -----	161
Tableau IV.12: Comparaison de la variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau de réseau publique + sel (3g/L) en fonction du temps de cuisson -----	162
Tableau IV.13 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau de réseau publique sel (3g/L) (échantillon No 1) -----	163

Tableau IV.14 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau de réseau publique + sel (3g/L) de l'échantillon No 3 ----- 163

ABRÉVIATIONS

ABNORM: Agence Burkinabé de Normalisation, de la Métrologie et de la Qualité

CSHPF: Conseil Supérieur de l'Hygiène Publique de France

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

Al: Aluminium

ALCAN: Aluminium Company of Canada

ALCOA: Aluminium Company of America

ASTM: American Society for Testing and Materials

AWWA: American Waste Water Association

CETIM : Centre Technique des Industries Mécaniques

CHANI : Chimie Analytique et Chimie des interfaces

CNRS : Centre national de la recherche scientifique

CSC : Corrosion Sous Contrainte

DRX : Diffraction des Rayons X

ECPE : Equipe de Chimie Physique et d'Électrochimie

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

H_v: Dureté de Vickers

ICP-OES : Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif

INRS : Institut National de Recherche Scientifique

INSERM : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LCCM : Laboratoire de Chimie Moléculaire de des Matériaux

MO : Microscopie Optique

PAQUID : QUID des Personnes Âgées

PDF : Powder Diffraction Files

MEB & EDAX : Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDAX

SEA : Sciences Exactes et Appliquées

UFR : Unité de Formation et de Recherche

XPS : Spectrométrie de Photoélectrons X

XRF : Fluorescence des Rayons X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse, réalisée au Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM), au sein de l'Équipe Chimie Physique et Electrochimie (ECPE) de l'Université de Ouagadougou, s'intéresse au problème lié aux ustensiles de cuisine (marmites artisanales) en contact avec des denrées alimentaires du Burkina Faso. Elle s'intéresse également au problème de recyclage de l'aluminium, depuis la production du déchet jusqu'à la qualité du produit issu de sa valorisation par la fabrication de produits finis, tout en interagissant directement avec les artisans fondeurs. Il n'y a guère d'autres métaux non ferreux qui soient si faciles à recycler que l'aluminium. L'aluminium est un des métaux légers le plus important que le silicium et le manganèse. Grâce à ses propriétés physiques et chimiques (faible densité, point de fusion bas, conductibilité électrique, résistance importante à la corrosion), son recyclage est idéal pour réduire la consommation d'énergie [1-3]. Bien que les réserves naturelles de matière première pour la production d'aluminium soient très importantes, ce métal est idéal pour le recyclage. Ceci est dû au fait que l'aluminium ne subit aucune perte de valeur au cours de son utilisation, car l'énergie emmagasinée lors de la production (transformation électronique de la matière première «alumine») se conserve [4]. L'aluminium n'est produit industriellement que depuis environ 150 années, mais, il représente aujourd'hui la première production de métal en tonnage [5 - 6]. Il est le 3^{ème} élément présent à la surface de la terre et particulièrement en Afrique (Burkina Faso) après l'oxygène et le silicium. L'aluminium est le métal à la fois le plus répandu naturellement à la surface de la terre et le plus utilisé dans l'industrie (cannettes de boissons...), les transports (Aéronautique, camions, bus, automobile, train, bateau...), le bâtiment (gouttières, cloisons, fenêtres, tôles BAC, portes), l'électricité ainsi que dans la fabrication des ustensiles de cuisine et des emballages alimentaires, Notamment pour la conservation des repas. C'est ainsi que le risque d'accumulation de ce métal dans l'organisme chaque jour est élevé [7]. En effet, dans les pays industrialisés et à haut niveau de consommation, des lois strictes réglementent l'utilisation des matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires [8]. Mais au Burkina Faso, aucune Norme n'existe concernant les récipients (ustensiles de cuisine) ou emballages en aluminium et dans de pareils cas, L'Agence Burkinabé de Normalisation, de la Métrologie et de la Qualité (ABNORM) se réfère aux Normes françaises correspondantes pour comparer les teneurs maximales admises pour les alliages d'aluminium en contact avec des aliments [9]. Compte tenu de l'absence de réglementation concernant la collecte de matière première, la transformation et l'utilisation des produits issus du recyclage des déchets d'aluminium, des risques existent quant à la dangerosité des alliages d'aluminium produits surtout lorsqu'ils

sont utilisés à des fins alimentaires [10]. Le présent travail, qui est une contribution à la valorisation des produits finis obtenus à partir des déchets d'aluminium est articulé autour des quatre (04) points suivants :

L'étude bibliographique des propriétés physico-chimiques de l'aluminium, l'utilisation domestique de l'aluminium, le métabolisme de l'aluminium et la toxicité de l'aluminium feront l'objet du chapitre I. Dans ce travail bibliographique, nous avons présenté l'élément aluminium. Il y a cent cinquante ans, on ne connaissait pas l'aluminium métal. Aujourd'hui, le monde a consommé 43, 5 millions (43 500 000) de tonnes d'aluminium (2014) [11]. Nous avons ensuite abordé le comportement et la chimie de l'ion aluminium en solution aqueuse d'une part et avons regroupé les propriétés physicochimiques de l'aluminium qui font de lui un métal très utilisé dans divers produits procédés, et notamment son utilisation domestique (ustensiles de cuisine) d'autre part. Il s'agit de montrer que les apports d'aluminium sont principalement attribuables à l'environnement, aux eaux, aux produits alimentaires crus, de même que la plupart des aliments contiennent naturellement de l'aluminium. Nous avons abordé également avec le métabolisme de l'aluminium, les voies de son absorption, son transport et sa répartition dans l'organisme, son élimination par l'organisme et sa toxicité.

Les généralités sur la corrosion de l'aluminium dans différents milieux aqueux feront aussi l'objet du chapitre I. Puis dans les chapitres II et III, qui traitent du recyclage de l'aluminium, nous verrons en détail le processus de valorisation des déchets en aluminium afin de déceler les causes des problèmes liés à l'utilisation des ustensiles de cuisine artisanaux. Une grande partie du chapitre III sera consacrée à l'évaluation de la qualité des produits finis (marmites artisanales), grâce à une analyse complète et une confrontation des données du produit formé avec les Normes en vigueur dans son domaine. Nous déterminerons ainsi les dangers potentiels qu'ils peuvent présenter lors de leur utilisation dans leur milieu (milieu alimentaire). Les conclusions qui seront tirées sur la qualité des produits finis permettront de proposer des solutions adaptées aux spécificités de chaque secteur. En plus, dans ce troisième chapitre, nous avons pu introduire dans cette étude les technologies de la spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES), la fluorescence de rayons X (XRF) pour la composition chimique, la Microscopie Optique (MO) pour les phases présentes en surface, la Microscopie Electronique à Balayage (SEM) pour la morphologie des différents échantillons, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour la détermination des éléments présents en surface après attaque culinaire, la Diffraction de rayons X (DRX) pour la détermination des phases en profondeur des échantillons. Ensuite, la microdurété pour l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux. Enfin, dans le dernier chapitre, une

analyse de la résistance à la corrosion en milieu culinaire des ustensiles de cuisine en aluminium recyclé permettra de définir leur degré de qualité aussi bien au niveau de la métallurgie que de la conformité aux normes européennes en vigueur relatives aux alliages d'aluminium en contact avec des denrées alimentaires [12 – 13]. Les résultats issus du travail effectué pour évaluer la filière de mise en valeur des déchets d'aluminium, la qualité par rapport à l'utilisation de ces produits finis, pourront aussi être utilisés pour choisir les déchets d'objets en aluminium appropriés. Puis le mémoire s'achèvera par une conclusion générale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **IGORA alu**, 100% recycling. (Page consultée le 25 octobre 2011) en ligne, adresse URL : www.igora.ch/.
- [2] **GDA**. Aluminium for future generations, (page consulté le 12 août 2013) en ligne, adresse URL : www.aluinfo.de/.
- [3] **Aluminium- recycling**, (page consultée le 25 octobre 2011) en ligne, adresse URL : www.aluminium-recycling.com.
- [4] **recycling magazin**, (page consultée le 9 mai 2012) en ligne, adresse URL : www.recyclingmagazin.de/.
- [5] **Dossier de presse**. 2003. l'âge de l'aluminium, paris.
- [6] cite des sciences, (page consultée le 25 octobre 2009), en ligne, adresse URL : www.cite-sciences.fr.
- [7] **Rim Karbouj**. 2008, Transfère d'aluminium : cas des matériaux pour contact alimentaire, thèse IPG, Grenoble.
- [8] **Tambi Ramdé**. 2009, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites, thèse Université de Ouagadougou, Burkina Faso.
- [9] **Grégory Boisier**. 2008, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, thèse Université de Toulouse, France.
- [10] **Claire G. Fréry, Nadine F., Claudine B., Sylvaine C., Robert G., Hubert I., Coralie R., Claude R.**, 2003, rapports : aluminium : Quels risques pour la santé, France.
- [11] <http://www.planetoscope.com/matieres-premieres/174-production-mondiale-d-aluminium.html> (page consultée le 28 Janvier 2015) en ligne.
- [12] **Elena Luminita – Din Stirbu**. 2005, comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse INSA Lyon, France.
- [13] **Michel Romainville**. 2009, les routes africaines de l'aluminium (Techniques & Culture), 51 :74 – 97, Belgique.

CHAPITRE I :
ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES
DE L'ALUMINIUM

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE SUR L'ALUMINIUM ET GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION DE L'ALUMINIUM.

I. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium

Dans ce qui suit, nous donnons les principales dates et les évènements ayant marquées la découverte et l'évolution de l'utilisation de l'aluminium.

Historique

- ✓ **alun** (sulfate double d'aluminium et de potassium ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)) est dérivé du mot latin Alumen.
- ✓ **1761** : Louis-Bernard Guyton de Morveau [1] propose le terme d'ALUMINE pour la matière première Alun.
- ✓ **1787** : De Morveau et Antoine de Lavoisier, suggèrent que le terme ALUMINE dénomme l'oxyde d'un métal non encore découvert.
- ✓ **1807** : Humphrey Davy (Grande-Bretagne) propose le Nom ALUMIUM pour le métal [1]. Ce nom plutôt difficile à prononcer est bientôt remplacé par ALUMINUM et plus tard le mot ALUMINIUM est adopté par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) afin de se conformer à la fin d'"ium" de la plupart des éléments [1, 2].
- ✓ **1821**: P. Berthier (France) découvre une argile dure, rougeâtre, contenant 52% d'oxyde d'aluminium près du village des Baux en France méridionale qu'il appelle bauxite. Le bauxite est le minerai le plus commun de l'aluminium.
- ✓ **1825**: Hans Christian Oersted (Danemark) produit de petites quantités d'aluminium purifié [3].
- ✓ **1845** : Le professeur Friedrich Woehler (allemand) isole pour la première fois des particules d'aluminium pur et parvient à déterminer les propriétés principales telles que la densité, la résistance à la corrosion, la conductivité, etc.
- ✓ **1846** : Le chimiste Henri Sainte-Claire-Deville met au point la première méthode permettant d'isoler l'aluminium métallique en assez grande quantité.
- ✓ **1854**: Première apparition de l'aluminium lors d'une présentation à l'académie des sciences par le chimiste français Henry Sainte-Claire-Deville, sous la forme d'un lingot. Cette pièce avait été obtenue par voie chimique.
- ✓ **1876** : William Frishmuth réalise la première coulée d'aluminium.
- ✓ **1885** : Alfred et Eugene H. Cowles (USA) produisent des alliages d'aluminium par réduction d'alumine au four électrique.

- ✓ **1886** : Paul Héroult (français) et Charles Martin Hall (Américain) nés la même année (1863) et décédés la même année (1914) déposent le brevet intitulé « Procédé électrolytique pour la production de l'aluminium (procédé Hall-Héroult)». Le procédé par électrolyse, toujours utilisé, permet alors le développement de l'aluminium comme métal bon marché et léger [4].
- ✓ **1887** : Karl Josef Bayer décrit une méthode connue sous le nom de procédé Bayer pour obtenir de l'alumine à partir de la bauxite.
- ✓ **1888** : Installation des premières sociétés de production d'aluminium.
- ✓ **1907**: Création de l'Aluminium Corporation of America, la future multinationale ALCOA.
- ✓ **1909** : L'Allemand Alfred Wilm (1869-1937) découvre le Duralumin, appelé aussi duralium en allemand, qui est un alliage à base d'aluminium (> 90%), de magnésium (0,4-2,4%), de cuivre (3-5%) et de manganèse (0,3-1%).

L'aluminium n'est produit industriellement que depuis environ 147 années, mais il représente aujourd'hui la première (1^{ère}) production de métal en tonnage. Ainsi, la production d'aluminium primaire annuelle d'aluminium en 1999 était d'environ 24 millions de tonnes et la production secondaire (recyclage) d'environ 7 millions de tonnes. Par comparaison, 20,1 millions de tonnes de cuivre, 1,92 milliard de tonnes de fer et 367 000 tonnes d'étain ont été produites en 2012 [3, 4].

I.1. Description de l'atome de l'aluminium

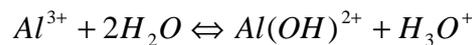
L'aluminium (Al) de numéro atomique 13 et de masse atomique 26,98154 g/mol est un métal blanc, léger, solide, qui a l'éclat de l'argent. Il figure dans le groupe IIIA (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) du tableau de classification périodique des éléments de Mendeleïev [1, 5]. Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium font de lui un métal mou, léger et pliable. La densité de l'aluminium est de 2,7 à température ambiante, soit le tiers environ de celle du fer. Elle diminue encore avec l'élévation de la température, passant de 2,41 au point de fusion 658,7°C à 2,29 à 1000°C. Sa faible densité lui confère des propriétés importantes donnant lieu à de nombreuses applications [1]. Le point de fusion relativement bas (660°C) de l'aluminium est un facteur important qui explique sa grande utilisation en fonderie. Sa conductibilité électrique est élevée (environ 2/3 de celle du cuivre), est également un bon conducteur de chaleur [1,5]. En plus de l'état 0 (Al, métal), l'aluminium présente couramment l'état de valence +III correspondant à la configuration électronique du Néon (Ne). ^{27}Al est le seul isotope connu [1]. Dans la nature l'aluminium existe seulement sous forme de combinaisons très stables avec d'autres composés (en particulier silicates et

oxydes). Le métal est très fortement électropositif. L'ion Al^{3+} est peu polarisable et présente les caractéristiques d'un acide de Lewis « dur ». Il forme en général des liaisons ioniques ou électrostatiques [6].

I.2. Comportement de l'aluminium en solution aqueuse

La chimie de l'ion aluminium (Al^{3+}) en solution aqueuse est déterminée par la solvatation qui produit initialement l'ion hexa-aquo-aluminium ($Al(H_2O)_6^{3+}$) et les équilibres de déprotonation de cet ion [7]. L'ion ($Al(H_2O)_6^{3+}$) est l'espèce prédominante en milieu acide ($pH < 5$) [5, 8] ; lorsque la solution devient moins acide, il subit des déprotonations successives, conduisant à la formation de $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ de l'espèce insoluble $Al(H_2O)_3(OH)_3$ et enfin de l'aluminate tétraédrique $Al(OH)_4^-$ [8]. Celui-ci représente la principale espèce d'aluminium Al^{3+} soluble dans les solutions basiques [9]. Les équilibres entre les quatre espèces hydrolysées sont décrits selon les quatre réactions comme suit :

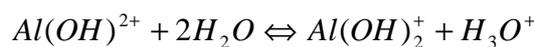
Réaction 1:



$$K_{1a} = \frac{[H_3O^+] \times [Al(OH)^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 10^{-5,5}$$

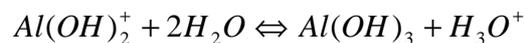
Cette réaction déclenche des échanges successifs de protons qui conduisent aux réactions et aux constantes d'équilibres suivantes :

Réaction 2:



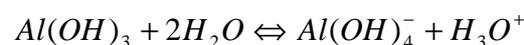
$$K_{2a} = \frac{[H_3O^+] \times [Al(OH)_2^+]}{[Al(OH)^{2+}]} = 10^{5,6}$$

Réaction 3:



$$K_{3a} = \frac{[H_3O^+] \times [Al(OH)_3]}{[Al(OH)_2^+]}$$

Réaction 4:



$$K_4 = \frac{[H_3O^+] \times [Al(OH)_4^-]}{[Al(OH)_3]}$$

Dans l'expression des constantes d'équilibre indiquées ci-dessus, les crochets représentent les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution et K_a est la constante [9, 10]. La distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions aqueuses en fonction du pH est représentée sur la *figure 1* ci-dessus.

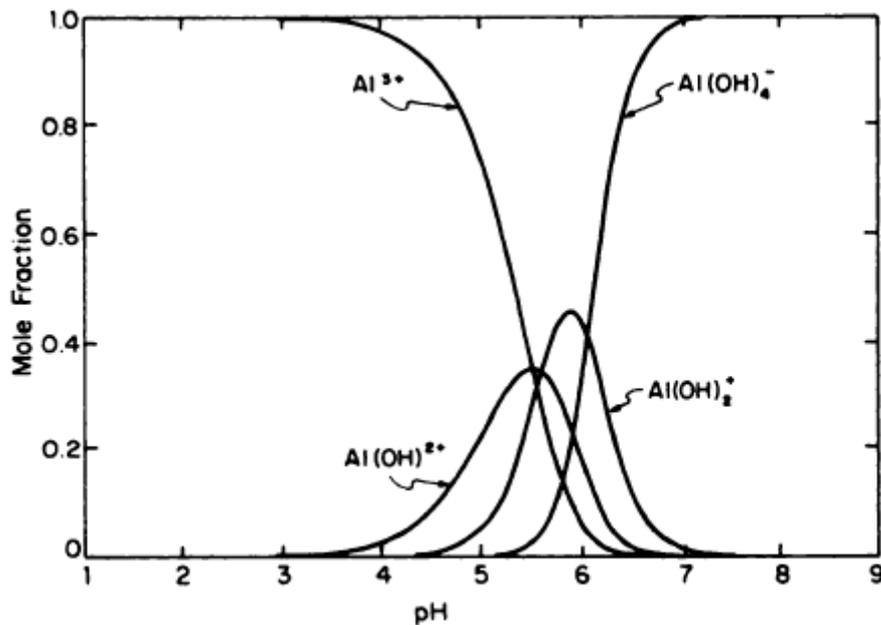


Figure 1 : Distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions aqueuses en fonction du pH d'après la référence [9]

II. Utilisation domestique de l'aluminium

Des composés naturels de l'aluminium ont été employés par de nombreuses civilisations pour différentes raisons. Des argiles se composant de silicates hydratés d'aluminium ont été employées en poterie et du sulfate d'aluminium (alun) était utilisé comme mordant par les Égyptiens, les Grecs et les Romains [2, 11]. Aujourd'hui (2014), le monde a consommé 43, 5 millions (43, 500 000) de tonnes d'aluminium, cette utilisation est répartie comme indiqué sur la *figure 2* [11, 12].

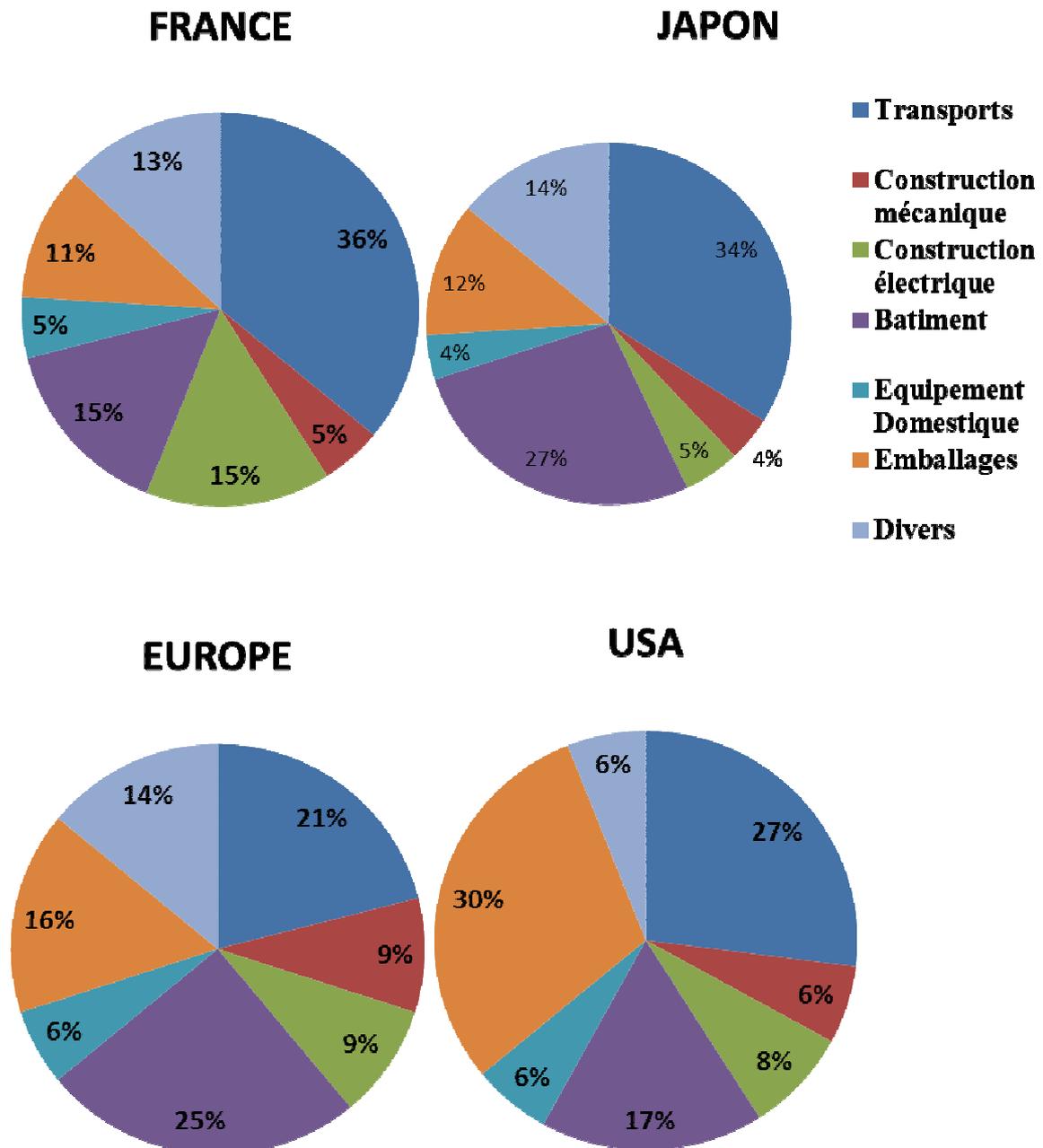


Figure 2 : Exemple d'utilisation de l'aluminium par secteur d'utilisation (% de consommation).

Parmi les secteurs utilisant l'aluminium, la répartition par secteur est illustrée dans le *tableau 1* ci – dessous (chiffres en 2012) [1]:

Tableau 1 : Répartition par secteur de l'aluminium

Secteur d'utilisation	%
Transports (avions, bateaux, automobiles, camions, trains...)	42
Équipement domestique (marmites artisanales, électroménagères, meubles, radiateurs)	7
Bâtiments (structures, fenêtres, portes, gouttières, vérandas les portes...)	8
Constituants électriques (câbles lignes à haute tension...)	6
Constituants mécaniques (pièces de moteur...)	5
Divers (stylos, étuis à lunettes, équipements sportifs...)	8
Emballage (cannettes de boisson, barquettes, papier aluminium, boîtes de conserve, aérosols, opercules de yaourt)	24

II.1. Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agroalimentaire

II.1.1. Les alliages utilisés en agroalimentaire

Les lois françaises sur l'alimentarité des matériaux et des alliages d'aluminium en particulier sont relativement récentes puisque la première d'entre elles a vu le jour le 27 août 1987 (*annexe I*). Ce texte fixe les limites des compositions chimiques des alliages d'aluminium admises pour la fabrication d'objets amenés à rentrer en contact avec les aliments. Plusieurs Normes se sont ensuite inspirées de cet arrêté ministériel parmi lesquelles la Norme NF EN 601 de juillet 2004 [13]. Les teneurs admises pour les alliages d'aluminium en contact avec les aliments figurent sur le *tableau 2*.

Tableau 2: Teneurs maximales admises pour les alliages d'aluminium en contact avec des aliments d'après la Norme française NF EN 601 de juillet 2004

Éléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Sb	Sn	Sr	Zr	Ti	Autres	Al
%masse maximum	13,5	2	0,6	4	11	0,35	3	0,25	0,4	0,1	0,2	0,3	0,3	$\Sigma < 0,15$	reste

Les concentrations en As, Ta, Be, Tl, ou Pb doivent être toutes $< 0,05$ %, pour chaque élément et l'ensemble ne doit pas dépasser $0,15$ % [13]. Dans d'autres pays, notamment les pays pauvres, des ustensiles de cuisine sont encore fabriqués avec des alliages Al-Pb de moins bonne qualité que les ustensiles fabriqués avec des alliages de Al-Mn [14, 15]. Depuis cette date, compte tenu des progrès énormes réalisés dans le domaine de l'emballage et du conditionnement alimentaire liés au traitement des surfaces (revêtements polymères notamment), cette réglementation (*loi du 27 août 1987*) s'est enrichie de nouvelles lois à la

fois plus spécifiques, mais aussi plus contraignantes. Apparaît alors clairement la Notion de toxicité des alliages liée à celle de « transfert ». Il s'agit précisément du transfert des éléments contenus dans l'alliage ou le revêtement de surface, libéré sous l'effet d'une corrosion ou d'une diffusion chimique, processus activé thermiquement, dans l'aliment avec lequel il est mis en contact. Ce transfert, encore appelé « migration », est évalué par la quantité d'éléments contenus dans le milieu alimentaire. Pour les alliages d'aluminium non revêtus, ce qui est le cas des ustensiles de cuisine fabriqués artisanalement à Ouagadougou (Burkina Faso), la réglementation actuelle (NF EN 601 de juillet 2004) retient essentiellement le respect de la composition chimique des alliages figurant dans la loi du 27 août 1987. Aucun test d'alimentarité n'est prévu.

II.1.2. Classification des alliages d'aluminium en fonction de leur utilisation [17]

Les alliages d'aluminium sont regroupés en quatre (04) groupes à savoir :

- Aluminium ou alliage avec un revêtement organique – usage unique ;
- Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé – usage répétitif ;
- Aluminium ou alliage non revêtu – usage unique
- Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage répétitif

II.1.2.1. Aluminium ou alliage avec un revêtement organique – usage unique

Ce type d'aluminium est conçu pour l'utilisation nécessitant un contact de longue durée (emballages). Quelques exemples d'applications sont listés ci - dessous :

- Feuille mince pour fromage fondu ;
- Coupelles ;
- Opercules produits laitiers vernis ;
- Boîtiers sous pression ;
- Boîtes pour boisson ;
- Boîtes pour conserves appertisées.

II.1.2.2. Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé – usage répétitif

Ce type d'aluminium est conçu pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable destiné à un usage répétitif. Les principaux exemples sont :

- Les ustensiles ménagers : casseroles, plats, gobelets et verres ;
- Les équipements de l'industrie agroalimentaire : fûts, citernes, tuyaux, surfaces de travail, machines.

II.1.2.3. Aluminium ou alliage non revêtu – usage unique

Ce type d'aluminium est conçu pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable et destiné à un usage unique. Il s'agit le plus souvent d'emballages. Quelques exemples d'applications sont listés ci - dessous :

- Papier chocolat ;
- Aluminium ménager ;
- Barquettes ;
- Agrafes (saucisson) ;
- Plats ;
- Bagues (poulets).

II.1.2.4. Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage répétitif

Ce type d'aluminium est conçu 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, gourdes ;
- Les appareils électroménagers de cuisson, tels que les autocuiseurs.

II.1.3. Ustensiles de cuisine en aluminium fabriqués dans l'artisanat

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 3*).



Figure 3 : Ustensiles de cuisine locaux de l'artisanat de Ouagadougou (photo Jacques SAWADOGO)

La matière première (**Figure 4**) qui alimente ce secteur d'activité est constituée de pièces de récupérations en aluminium. Ce sont surtout des pièces usagées de mobylettes ou de véhicules : cylindres, piston, carrosserie, moyeux.... L'aluminium étant de moins en moins utilisé dans les nouvelles fabrications de véhicules, les fabricants de marmites utilisent d'autres déchets d'aluminium comme les cannettes de boissons, les boîtes de conserve, les tubes de déodorant ou d'insecticide. De même, 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. Ces casseroles constituent une autre source d'approvisionnement en aluminium. Les marmites fabriquées dans l'artisanat à Ouagadougou ont une composition chimique non définie. Les normes (ABNORM) de compatibilité alimentaire des matériaux utilisés sont totalement ignorées et leur utilisation est sujette à une inquiétude légitime [16].

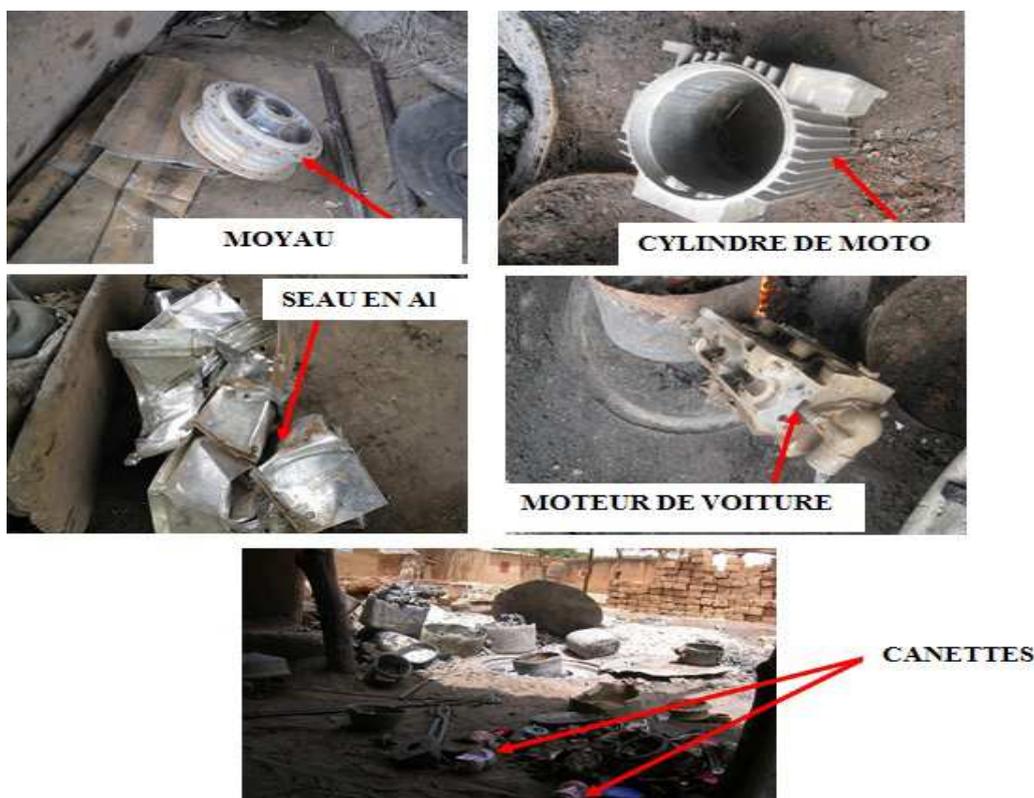


Figure 4 : Matières premières utilisées pour la fabrication des ustensiles de cuisine (photo Jacques SAWADOGO)

II.2. 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 reste très répandue dans le monde, bien que très variable d'un pays à l'autre [16, 18-22].

II.3. Emballages et film d'aluminium

Cet usage de l'aluminium est plus récent que le précédent, mais représente un secteur plus important [11, 22].

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 [11, 22].

Le secteur de l'emballage est le premier marché en Amérique du Nord avec 35% de part de marché contre 15% de part de marché en Europe en 2004 [22]. 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.

III. Métabolisme de l'aluminium

L'aluminium fait partie des éléments (corps simples) présents dans l'organisme en quantité extrêmement réduite. Exley en 2003 s'est proposé de rapporter tous les processus qui, en agissant comme s'ils étaient un événement simple, expliqueraient les abondances lithosphériques et biosphériques de l'aluminium (*tableau 3, figure 5*) [23].

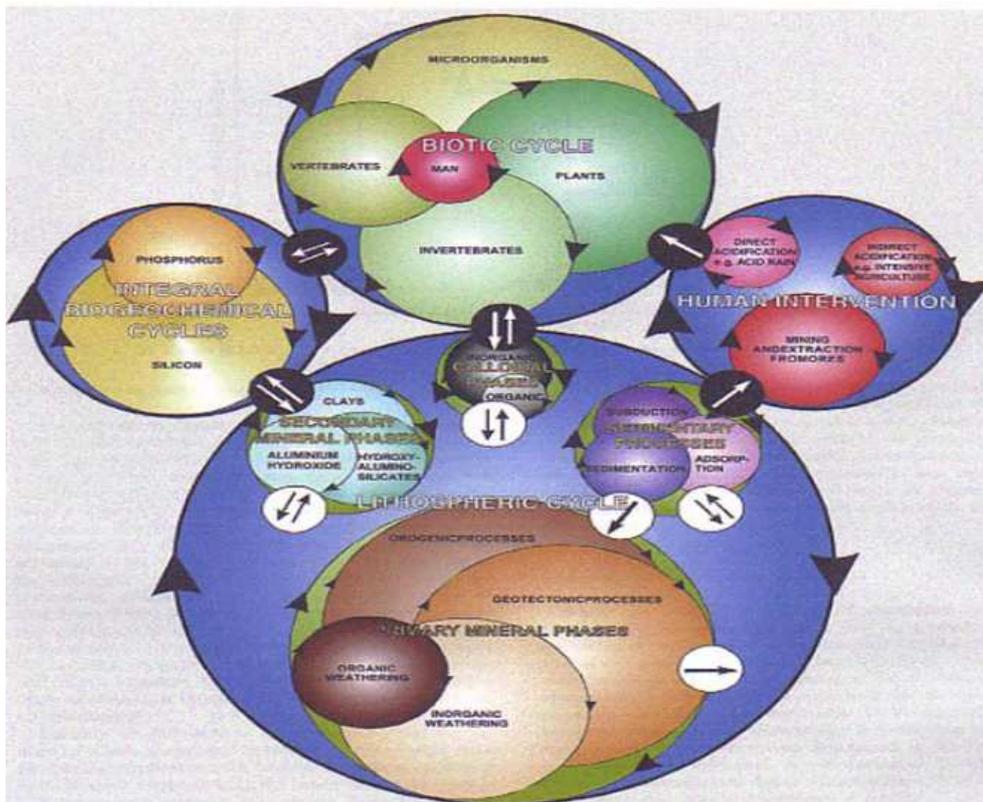


Figure 5 : Cycle de l'aluminium [24]

Tableau 3 : Abondance d'éléments dans la lithosphère et chez l'homme (exprimée en ppm) et leur abondance relative chez l'homme [23]

Rang	Lithosphère		Humains		Humains/lithosphère	
	(L)		(B)		(B)/(L)	
1	<i>Oxygène</i>	474000	<i>Oxygène</i>	614285	<i>azote</i>	1028,56
2	<i>Silicone</i>	277000	<i>Carbone</i>	228571	<i>carbone</i>	466,47
3	Aluminium	82000	<i>Hydrogène</i>	100000	<i>Hydrogène</i>	65,79
4	<i>Fer</i>	41000	<i>azote</i>	25714	<i>Phosphore</i>	11,14
5	<i>Calcium</i>	41000	<i>Calcium</i>	14286	<i>Soufre</i>	7,69
6	<i>Sodium</i>	23000	<i>Phosphore</i>	11142	<i>Cadmium</i>	6,36
7	<i>Magnésium</i>	23000	<i>Soufre</i>	2000	<i>Oxygène</i>	1,3
8	<i>Potassium</i>	21000	<i>Potassium</i>	2000	<i>Zinc</i>	0,44
9	<i>Hydrogène</i>	1520	<i>Sodium</i>	1429	<i>Calcium</i>	0,358
10	<i>Phosphore</i>	1000	<i>Magnésium</i>	271	<i>Plomb</i>	0,121
11	<i>Manganèse</i>	950	<i>Fer</i>	60	<i>Potassium</i>	0,095
12	<i>carbone</i>	490	<i>zinc</i>	33	<i>Sodium</i>	0,062
13	<i>Soufre</i>	260	<i>Plomb</i>	1,7	<i>Cuivre</i>	0,02
14	<i>Nickel</i>	80	<i>Cuivre</i>	1	<i>Magnésium</i>	0,012
15	<i>Zinc</i>	75	<i>Silicone</i>	1	<i>Fer</i>	0,0015
16	<i>Cuivre</i>	50	Aluminium	0,9	<i>Nickel</i>	0,00025
17	<i>Azote</i>	25	<i>Cadmium</i>	0,7	<i>Manganèse</i>	0,00021
18	<i>Plomb</i>	14	<i>Manganèse</i>	0,2	Aluminium	0,000011
19	<i>cadmium</i>	0,11	<i>nickel</i>	0,02	<i>silicone</i>	0,0000036

III.1. Les apports

Les apports d'aluminium sont principalement assurés par l'environnement, les produits alimentaires et les eaux [24, 25].

III.1.1 Apports par l'environnement

L'aluminium est le 3^{ème} élément minéral le plus répandu dans la croûte terrestre derrière le silicium (Si) et l'oxygène (O). Il est donc omniprésent dans l'environnement. Métal extrêmement très réactif, on ne le trouve jamais, dans la nature sous forme métallique, mais toujours combinée avec d'autres éléments, notamment avec l'oxygène [18] sous forme

d'oxyde d'aluminium anhydre ou hydraté, ou de microcristaux d'aluminosilicates, c'est-à-dire combiné à différents silicates tels que les feldspaths, les argiles, les porphyres, les granites et les micas, qui entrent dans la composition de tous les sols. Ces microcristaux se dispersent très facilement dans l'air où ils constituent l'essentiel des poussières atmosphériques que nous respirons [26, 27]. Leur composition est fonction du pH, de la composition minéralogique, de la nature et de la quantité des constituants organiques présents. Il est donc difficile de donner des évaluations générales des concentrations présentes dans l'environnement [28, 29].

L'aluminium présent dans l'environnement provient essentiellement de processus naturels et pour une faible part de sources anthropiques [30], malgré sa très large utilisation dans l'industrie qui augmente ainsi sa dispersion dans l'environnement. L'aluminium, constituant important d'un certain nombre de composants atmosphériques [27], est fortement concentré dans les poussières et particules :

- Dérivées du sol [31] ;
- Émises lors des éruptions volcaniques [30-32] ;
- Issues de la combustion de charbon ;
- Issues de l'activité humaine telles que l'exploitation minière et l'agriculture [33].

Les concentrations de l'aluminium de l'air sont très variables, allant de 0,5 kg/m³ dans le continent le plus méridional de la Terre (Antarctique) à 1 kg/m³ dans des secteurs industrialisés.

III.1.2 Apports par l'eau

III.1.2.1. Concentrations en aluminium des eaux douces

Les concentrations en aluminium des eaux douces de surface peuvent varier de manière significative, en fonction de divers facteurs physico-chimiques, minéralogiques et environnementaux [24].

L'aluminium est présent sous différentes formes dans l'eau douce, en suspension ou dissous. Il est lié avec des ligands organiques, des ligands inorganiques ou sous forme d'ion libre aluminium Al³⁺. Il peut exister comme monomère dans l'eau normale, mais il a tendance à se polymériser avec le temps (*figure 1*). La spéciation de l'aluminium, c'est-à-dire la distinction entre les différentes espèces chimiques de l'aluminium, est déterminée par les valeurs de pH, les concentrations en carbone organique dissous (COD) [24], les fluorures (F⁻), le sulfate (PO_4^{2-}), le phosphate (PO_4^{3-}), le silicate (SiO_4) et les particules en suspension [34-

35]. L'aluminium présent dans les eaux de surface provient de l'atmosphère, des flux de matière sol-eau, des formes dissoutes.

- *Aluminium provenant de l'atmosphère*

Cette contribution est peu importante sauf dans le cas des eaux stagnantes [36] et lors des pluies acides. Les régions affectées par ces pluies sont l'Europe centrale et l'Europe de l'Est, mais aussi le Canada, l'Afrique (surtout au sud), l'Asie, le Royaume-Uni, et les États-Unis [36].

- *Aluminium provenant du flux de matière sol-eau*

La matière particulaire des sols et des divers sédiments représente la plus grande source d'aluminium des eaux de surface. Cependant cette forme (micropoussières d'argiles insolubles) est peu mobilisable, cet aluminium étant insoluble dans la plupart des eaux considérées [36]. Ce flux dépend de différents facteurs : la quantité d'aluminium du bassin versant, l'érosion que subit ce site, la pente du lieu, les précipitations et l'intervention de l'homme [36]. Des estimations de ce flux ont conduit à des valeurs de 76 mmol/m²/an en Californie [37] et de 125 mmol/m²/an pour une forêt du New Hampshire (USA). Dans cette dernière étude, 41% de l'aluminium était sous forme particulaire et 59% sous forme dissoute [37].

- *Aluminium provenant de formes dissoutes.*

La régulation de la quantité d'aluminium dissoute dépend de divers facteurs : climat, pente, température, végétation, nature du sol, circulation de l'eau [37]. Les concentrations en aluminium dissous dans l'eau sont généralement faibles. Ceci est principalement dû à la faible solubilité des minéraux contenant de l'aluminium, aux valeurs de pH des eaux naturelles et aux faibles concentrations de complexes. L'aluminium dissous se présente sous la forme de composés allant de très réactifs (liés à des complexes inorganiques) à non réactifs (liés à des complexes organiques). Ce sont les composés réactifs qui ont soulevé des inquiétudes relatives à la salubrité de l'eau potable [34, 37]. Les concentrations dissoutes d'aluminium pour une eau de pH avoisinant la neutralité sont habituellement basses. Elles s'étendent de 1,0 à 50 µg.L⁻¹. Elles peuvent atteindre pour les eaux de ruissellement 240 µg.L⁻¹ [36]. Elles atteignent 500 à 1000 µg.L⁻¹ dans les eaux plus acides, l'aluminium contenu dans les roches et les sols pouvant alors être mis en solution [23]. Dans des conditions d'acidité extrême telles que les eaux de drainage minier acide, les concentrations dissoutes d'aluminium peuvent

atteindre 90 mg.L⁻¹[38]. L'aluminium peut également être lixivié à partir d'une masse de terre (remblai) contenant des résidus de combustion de charbon [31].

III.1.2.2. Apports par l'eau et les traitements de l'eau de réseau de distribution publique

Contrairement aux eaux douces, l'eau de réseau publique contient beaucoup de sels dissous. Dans certaines régions, les microparticules en suspension peuvent être en quantités très importantes. Dans ce cas, elles vont alors modifier la coloration et la turbidité de l'eau, lui donnant un goût peu agréable à la consommation [37]. Pour pallier à ce phénomène, les services des eaux de la plupart des pays utilisent des sels d'aluminium solubles comme agents clarifiants tels que l'alun (sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃) et le chlorure de polyaluminium (AlCl₃) [37]. Ces composés à base d'aluminium, éliminent les micro-organismes nocifs de l'eau et la débarrassent des matières organiques qui y sont naturellement présentes. En effet, la réaction entre les substances chimiques utilisées pour la désinfection et ces matières organiques engendre des produits cancérigènes puissants éliminés lors de la floculation, coagulation entre les particules et le composé aluminique ajouté [37]. Ces sels d'aluminium, peu coûteux, ont en outre l'avantage de donner à l'eau une coloration légèrement bleutée que les consommateurs prennent pour une marque d'authenticité et de qualité. Le traitement des eaux par ces sels d'aluminium rend l'eau plus potable, mais en contrepartie va augmenter leur teneur en aluminium soluble, facilement absorbable [37]. Ainsi, les sels d'aluminium, mal utilisés, peuvent être la cause de concentrations très élevées d'aluminium résiduel dans l'eau potable [34, 39]. Selon les estimations de l'American Waste Water Association (AWWA), l'eau potable (notamment l'eau traitée) fournirait environ 5 % de l'aluminium ingéré par l'être humain [40]. Dès 1978, face à la surmortalité des dialysés par intoxication aluminique, la ville de Paris a remplacé les sels d'aluminium par les sels de fer moins dangereux. Les directives de la communauté économique européenne du 15 juillet 1980 [41 – 43], relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a fixé la concentration maximale admissible en aluminium à 200 µg.L⁻¹. Seule l'étude de la cohorte française (PAQUID) [44, 45] de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM) a démontré qu'un fort taux d'aluminium dans l'eau du réseau publique rendait plus fréquentes les infections de type Alzheimer.

- **III.1.2.2.1. Apports par les ustensiles et les emballages**

Il existe une contamination des aliments par contact [46-48], c'est-à-dire que l'aluminium peut également s'introduire dans la nourriture à partir des casseroles, des emballages (rouleaux ménagers de papier d'aluminium pour protéger les aliments mis au

réfrigérateur ou des barquettes du même métal pour des plats destinés à être mis au four) et des ustensiles de cuisine. Les apports à partir des aliments cuits dans des casseroles en aluminium, des ustensiles de cuisine en aluminium, ou à partir des feuilles d'aluminium ou des boîtes de boissons est presque négligeable normalement, de l'ordre de 0,1 mg/kg de poids corporel par jour [22]. La seule exception concerne des aliments très acides ou très salés s'ils sont cuisinés pendant de très longues périodes dans des ustensiles en aluminium non revêtus.

- **III.1.2.2.2. Apports lors de la cuisson**

Dans de nombreuses cuisines notamment industrielles et collectives, l'aluminium est omniprésent. Les casseroles et les ustensiles de cuisine (marmites artisanales), les cocottes minutes, les plaques pour le four utilisées pour la cuisson sont en aluminium. La libération de l'aluminium à partir de ces ustensiles ne constitue pas en général une source d'apport important sauf dans le cas d'aliments acides cuits pendant longtemps. La quantité libérée est fonction de la fréquence d'utilisation de ces ustensiles, du mode de cuisson et surtout de la nature des aliments. Quand on cuisine quotidiennement dans des ustensiles, casseroles en aluminium ou en téflon (le matériel en téflon éraflé peut faire ressortir l'aluminium), de faibles quantités d'aluminium sont relarguées dans les aliments. Cependant, ces faibles quantités peuvent avoir à long terme un impact en santé publique. Ainsi, une étude américaine menée sur 416 personnes de plus de 65 ans a mis en évidence le lien entre cette habitude et une déminéralisation des os (probabilité de fractures de la hanche ou du col du fémur augmenté de 100%).

Cette migration d'aluminium dans les aliments peut également s'observer :

- Quand on utilise l'aluminium pour cuire des aliments à grand feu ou exigeant d'être longuement mitonnés [49,50].

- Quand on cuit régulièrement des aliments fortement acides tels que tomates, rhubarbe, choux, citron. Ainsi, après cuisson, 100 g de rhubarbe et d'abricots peuvent en contenir respectivement 4 mg et plus de 7 mg. Après avoir été cuits et conservés pendant toute une nuit dans un récipient en aluminium, 100 g de tomates peuvent renfermer 6,5 mg d'aluminium [49, 50]. Quant aux cuissons en papillotes (papier aluminium ménager), l'aliment est entouré de particules d'alumine qui vont se mêler à la préparation culinaire. « La cuisson du poisson en papillote avec adjonction de citron libère, sous l'effet conjugué de la chaleur et de l'acide citrique, une grande quantité de citrate d'aluminium particulièrement soluble dans l'organisme » selon *Daniel Burnel* du laboratoire de chimie de la faculté de médecine de Nancy, et ce mode de cuisson est fortement déconseillé [46].

• III.1.2.2.3. Apports quotidiens

Les apports journaliers d'aluminium par l'alimentation varient selon les études, en relation avec les concentrations présentes dans l'environnement, l'eau de boisson, les aliments et leur préparation. L'essentiel de l'aluminium consommé provient des aliments et des boissons autres que l'eau pure, notamment les aliments transformés, les produits de boulangerie (l'aluminium est utilisé pour stabiliser la levure chimique et la farine), et les boissons fermentées [37, 40]. La répartition des apports quotidiens d'aluminium en fonction des sources [51] est représentée sur la *figure 6*.



Figure 6 : Sources de l'aluminium pour l'homme

La principale source d'aluminium ingéré par l'homme provient des aliments (57%). 38% de l'aluminium ingéré est apporté par les additifs alimentaires tels que les colorants, les raffermissants, les levants et autres adjuvants, à base de sel d'aluminium soluble, que contiennent par exemple les fruits confits, les préparations à base de blanc d'œuf, la saumure, le vinaigre, les cornichons ou certains fromages [51-54].

III.2. Absorption de l'aluminium

En fait, ce n'est pas la quantité d'aluminium contenue dans ce que nous consommons qui est importante, mais celle qui est susceptible d'être absorbée par l'organisme [55 - 57]. L'aluminium peut pénétrer dans l'organisme par voie pulmonaire, par voie digestive, ou encore par voie cutanée [58].

III.2.1. Voie cutanée

La peau est un vecteur de pénétration moins important, car elle est protégée par une barrière, la couche cornée. Certains toxiques peuvent néanmoins emprunter cette voie, surtout s'ils sont solubles dans les graisses (liposolubles) dont l'épiderme et le derme sont riches. Les acides et les bases augmentent l'absorption dermique en provoquant des lésions de la couche

cornée de l'épiderme [59]. Ainsi, l'application cutanée du chlorure d'aluminium aqueux ($0,025 - 0,1\mu\text{g}/\text{cm}^2$) aux souris suisses rasées a augmenté les concentrations en aluminium de l'urine, du sérum, et du cerveau [59, 60]. Cette application du chlorure d'aluminium aux souris suisses enceintes a eu comme conséquence des concentrations élevées en aluminium dans le sérum, les organes fœtaux, et dans le fluide amniotique [59, 60]. Il y a donc eu passage de l'aluminium à travers la barrière placentaire.

III.2.2. Voie digestive

L'aluminium pénètre dans le tube digestif isolément (poussière) ou avec l'eau et les aliments. L'absorption de l'aluminium par l'appareil gastro-intestinal constitue l'itinéraire principal de l'entrée pour ce métal dans le corps. L'appareil gastro-intestinal est normalement une barrière relativement imperméable à l'aluminium avec, par conséquent, un taux partiel très bas d'absorption chez les sujets humains normaux qui varie habituellement de 0,01 % à 1 %, et peut augmenter jusqu'à 2% lorsqu'elle est activée par un pH acide. L'Aluminium absorbé par l'appareil gastro-intestinal est rapidement excrété par le rein dans l'urine [61]. L'aluminium est absorbé passivement par l'appareil gastro-intestinal. Si 2 à 3 mg d'aluminium sont ingérés par jour, seulement 5 à 10 μg traversent la barrière digestive par un phénomène d'absorption passive.

III.2.3. Voie pulmonaire

Chez l'adulte, les poumons offrent en moyenne 8000 cm^2 de surface d'échange entre l'environnement aérien et le corps. Les alvéoles pulmonaires constituent le principal site d'absorption des voies respiratoires, en particulier pour les gaz et les vapeurs de liquides volatils. L'absorption est d'autant plus rapide que le gaz est soluble dans le sang. Les particules atmosphériques sont absorbées en fonction de leur dimension. Seules les plus fines particules d'aluminosilicates que nous respirons sont inhalées et captées par les macrophages des alvéoles pulmonaires. La majeure partie de ces particules est piégée dans le tissu pulmonaire, évitant ainsi le transfert systémique de cet élément. Le poumon est un des organes qui a la plus grande capacité à concentrer l'aluminium. Dans les conditions physiologiques normales, les taux d'aluminium pulmonaire sont beaucoup plus élevés que dans les autres tissus et augmentent avec l'âge [62]. Cependant, lorsque dans l'air inhalé les taux d'aluminium sont extrêmement élevés, une partie de ces particules d'aluminosilicate peut être dissoute par les lysosomes macrophagiques, libérant ainsi l'aluminium qui diffuse par voie sanguine dans l'organisme.

III.3. Toxicité de l'aluminium

La toxicité aigüe de l'aluminium est faible. En raison de leur meilleure biodisponibilité, les formes solubles de l'aluminium (AlCl_3 , AlF_3 , sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et citrate d'aluminium $\text{C}_6\text{H}_8\text{AlO}_7$) présentent un potentiel toxique plus important que les formes insolubles, telles que l'hydroxyde d'aluminium. Puisque l'aluminium est omniprésent dans l'environnement et est utilisé dans divers produits et procédés, il est inévitable que la population y soit exposée quotidiennement à savoir par :

- Les médicaments tels que les antiacides, les antisudorifiques, les poudres et pâtes, l'aspirine, les antidiarrhéiques.
- Les cosmétiques, notamment le rouge à lèvres.
- Les sources liées à l'activité industrielle telles que la fonderie de minerais, l'usinage de matériaux en aluminium [1, 11, 37, 58, 63].

III.3.1. Sources industrielles

L'aluminium est un métal qui est très largement utilisé dans le domaine de l'industrie. Il a progressivement remplacé les autres métaux, et en particulier le fer, dans la fabrication de la majeure partie des objets qui nous entourent. Les récentes recherches de terrain dans le domaine de la surveillance biologique en milieu industriel, réalisées par l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS), ont mis en évidence des particularités cinétiques de l'élimination urinaire chez des travailleurs exposés à l'aluminium sous différentes formes [64-66]. L'étude de la cinétique d'élimination urinaire de l'aluminium chez des salariés dans les différentes situations d'exposition a permis de caractériser :

- ✓ premièrement, des niveaux et une cinétique d'excrétion urinaire fonction de la nature physico-chimique du composé d'aluminium présent et
- ✓ deuxièmement, des cycles quotidiens de variation des concentrations dépendant des périodes d'exposition [63-67].

III.3.2. Sources médicamenteuses et cosmétiques

L'aluminium a aussi des usages médicaux et paramédicaux puisque l'hydroxyde d'aluminium et le phosphate d'aluminium colloïdal sont employés dans les préparations anti-acides et antidiarrhéiques. Des sels d'aluminium sont également ajoutés aux dentifrices fluorés afin d'améliorer les propriétés de polissage. On l'utilise en poudre ou en feuilles pour la thérapeutique des brûlures ou des plaies à cause de ses propriétés cicatrisantes [1, 11, 68,69]. En résumé, les plus forts apports en aluminium sont retrouvés chez les travailleurs de l'industrie de l'aluminium (2 à 20 fois plus que par l'alimentation), les patients dialysés (x 5 à

20), les patients traités par antiacides au long cours (x 3 à 100). Malgré la présence d'aluminium dans de nombreux produits cosmétiques, la quantification de l'exposition cutanée à l'aluminium reste imprécise [69 - 71].

IV.Généralités sur la corrosion de l'aluminium

Introduction

Les alliages d'aluminium des séries **2XXX**, **4XXX**, **5XXX** et **7XXX** occupent une place très importante dans la structure d'un aéronef. Ils possèdent une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. En outre, ils présentent de hautes caractéristiques mécaniques médiocres ce qui permet leur utilisation en tant que matériaux de structure (marmite artisanale). La résistance mécanique de ces alliages est accrue par le phénomène de durcissement structural. La contrepartie de ce traitement est l'établissement d'une microstructure très hétérogène. Ces alliages sont de ce fait très sensibles aux phénomènes de corrosion localisée lorsqu'ils sont en contact avec un environnement agressif et les milieux culinaires.

Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger les matériaux contre la corrosion de manière durable. Cependant, lorsqu'une blessure est initiée, les revêtements ne sont plus à même de pouvoir assurer la protection au niveau de la mise à nu du métal. C'est pourquoi les différents traitements de surface incluent des inhibiteurs de corrosion qui ont pour principale action de limiter les réactions de corrosion engendrées au voisinage des blessures. Les composés à base de chrome hexavalent sont, depuis toujours, les plus utilisés dans le secteur aéronautique, car ils sont simples à mettre en œuvre et sont reconnus comme étant les inhibiteurs les plus efficaces de la corrosion des alliages d'aluminium. On les trouve en particulier, comme pigments dans les primaires de peinture sous forme de chromate de zinc ($ZnCrO_4$) ou de chromate de strontium ($SrCrO_4$), comme base dans les bains d'anodisation sous forme d'anhydride chromique (CrO_3), ou encore dans les bains de colmatage sous forme de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Les récentes directives européennes précisent que l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée dans un avenir très proche, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes pour l'Homme et toxique pour l'environnement.

IV.1. Aluminium et phénomène de corrosion

IV.1.1. Caractéristiques physiques et mécaniques de l'aluminium pur

L'élément aluminium a été découvert en 1825. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre. En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2 %

environ de celle des aciers. Cependant, 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 électriques (62 % de celle du cuivre) et thermiques 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 le secteur de l'aéronautique. Néanmoins, l'utilisation de l'aluminium pur reste limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres (par exemple, pour l'aluminium à 99,5 % : La limite conventionnelle d'élasticité $P_{0,2} = 10\text{-}20 \text{ MPa}$, la résistance à la traction $R_m = 70\text{-}80 \text{ MPa}$, $A \% = 50\text{-}60$ et le module d'élasticité $E = (65\text{-}70) \times 10^3 \text{ MPa}$). Ainsi, il apparaît intéressant et nécessaire de développer des alliages d'aluminium. Il existe de nombreux domaines d'applications pour ces alliages et de nombreuses nuances ont donc été développées. Néanmoins, la modification de la composition chimique d'un alliage dans le but d'améliorer une performance donnée s'accompagne souvent d'une détérioration de la qualité d'une propriété. Il est alors essentiel d'adopter un compromis : par exemple, entre de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. Certains alliages de la série 2000, utilisés dans le secteur aéronautique, répondent très bien à ce compromis [72].

IV.1.2. Généralités sur les propriétés physico-chimiques de l'aluminium et ses alliages

IV.1.2.1. Définitions

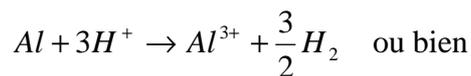
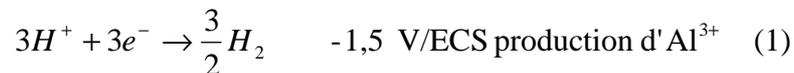
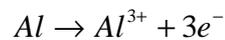
- **Immunité** : on parle d'immunité lorsque le métal (Al) est stable en présence du milieu corrodant. (la concentration des ions Al^{3n+} est inférieure à 10^{-6}M).
- **Corrosion** : le métal (Al) se transforme en ions métalliques ou en composé solide dans lequel il est présent sous forme oxydée. La corrosion conduit à la disparition totale du métal au bout d'un temps suffisamment long.
- **Passivation** : la surface du métal en contact avec le milieu corrodant se recouvre d'une couche de composé solide adhérent à la surface et protégeant le métal d'une oxydation ultérieure. On remarque que la notion de passivation est liée à l'adhérence et à la non-perméabilité de la couche protectrice.

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. Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas $5 \mu\text{m/an}$. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium dépend du pH du milieu corrosif. Il existe naturellement un certain nombre

d'exceptions aux limites de pH. L'aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple l'acide nitrique fumant $pH=1$) [73]. De même l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieu alcalin grâce à certains effets d'inhibition (par exemple l'ammoniaque concentré $pH=13$, les bases organiques faibles, les silicates, le béton). Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion générale des alliages d'aluminium passifs est très réduite, mais elle n'est néanmoins jamais totalement nulle [74].

IV.1.2.2. Comportement de l'aluminium en milieu aqueux

De manière générale, l'aluminium est un métal très oxydable et sa corrosion en milieu aqueux se traduit par la somme d'une demi-réaction électrochimique d'oxydation et d'une demi-réaction électrochimique de réduction, telles que :



Du fait de la valeur négative de ces potentiels, l'aluminium est un métal réactif (très corrosif). Cette forte réactivité conduit dans la plupart des milieux à la formation d'un film d'oxydation passif. Dans cet état, l'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal «noble» [75]. Sa grande réactivité induit la formation spontanée, notamment à l'air, d'un film d'oxyde (Alumine Al_2O_3) à la surface [76]. Ce film d'oxyde naturel est généralement composé de deux couches dont l'épaisseur totale est comprise entre 4 et 10 nm [77,78] *Figure 7*.

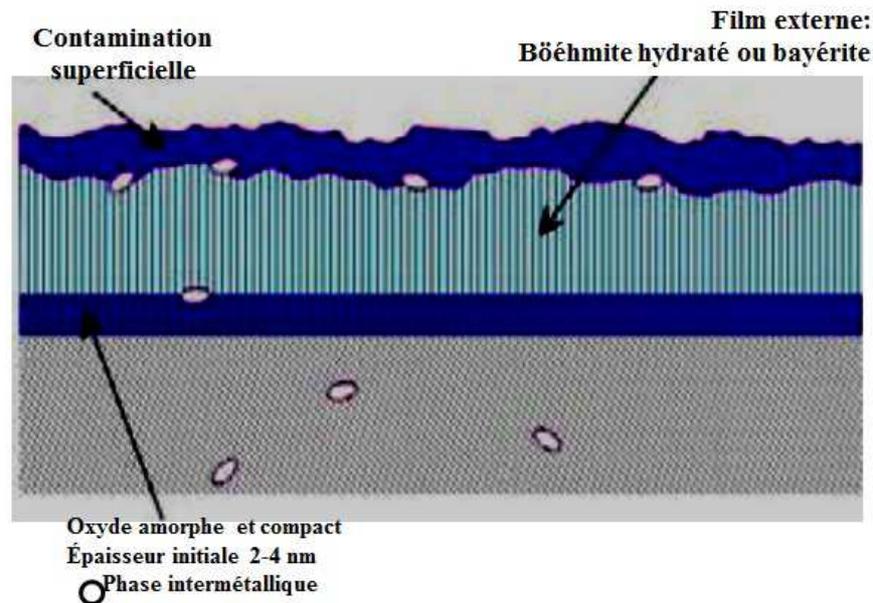


Figure 7 : Couches et phénomène d'adsorption du film d'oxyde

- la première couche (d'oxyde anhydre (Al_2O_3) très compacte et très peu conductrice est appelée couche barrière à cause de ses propriétés diélectriques. Elle se forme en quelques millisecondes, quelle que soit la température, à partir du moment où le métal est en contact avec le milieu oxydant ou l'air.
- la seconde couche croît sur la première en réagissant avec l'environnement extérieur. L'épaisseur finale de cette couche, poreuse et moins compacte que la couche barrière, ne sera pas atteinte avant des semaines voire des mois, en fonction des conditions physico-chimiques. De plus, elle réagit avec l'environnement extérieur au cours des différentes étapes de mise en forme du matériau ou pendant son service, formant ainsi une couche de contamination superficielle. La composition de la surface est donc complexe et constituée d'oxydes hydratés (bayérite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) ou böéhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$)), dont l'épaisseur dépend du milieu et du temps d'exposition. Le **Tableau 4** présente les deux formes de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

Tableau 4 : Modifications allotropiques de l'alumine

Espèce	Structure cristalline	Formule chimique	Température de formation (°C)	Densité
Alumine amorphe		Al_2O_3	< 60	3,40
Bayérite	Monoclinique	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	60-90	2,53
Böéhmite	Orthorhombique	$\gamma\text{-AlOOH}$	> 90	3,01

Il convient de noter qu'en plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques. Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre vont s'accumuler à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-delà d'un certain seuil variable en fonction de l'élément considéré.

En outre, en ce qui concerne le comportement à la corrosion, les hétérogénéités de la surface vont localiser l'adsorption des ions Cl^- sur la surface du film. La présence de particules à la surface du matériau peut engendrer la formation de défauts dans le film passif lors des étapes de mise en forme pouvant faciliter sa rupture (défauts dus à la différence de ductilité entre la matrice et les particules). Au vu des différences de densité de l'alumine ($3,95 \text{ g/cm}^3$) avec l'aluminium sous-jacent, le film d'oxyde se trouve en compression (il peut donc supporter des déformations sans se rompre). La **figure 8** donne le diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau. Elle montre que le film passif est stable en solution aqueuse dans le domaine de pH compris entre 4 et 9, pour lequel l'aluminium est protégé contre la corrosion.

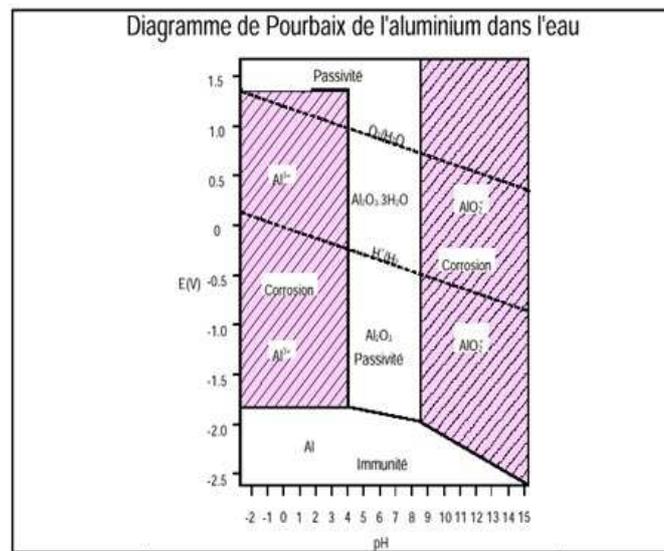


Figure 8 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau [79]

IV.1.2.3. Les alliages

Les alliages d'aluminium pour fonderie sont des alliages dont le constituant principal est l'aluminium, destinés à être transformés par des techniques de fonderie. On les appelle souvent "alliages légers" du fait de leur masse volumique nettement inférieure à celles d'autres métaux utilisés dans l'industrie. On les qualifie aussi parfois de fontes d'aluminium, du fait du mode d'obtention des pièces réalisées, mais c'est un abus de langage puisqu'il ne s'agit nullement de fonte. Une pièce de fonderie en alliage léger est une pièce en aluminium moulé.

Les différents alliages à base d'aluminium (au nombre de 310) sont désignés par un nombre de quatre chiffres et sont classés en 8 séries en fonction des éléments d'alliages principaux suivant les normes de l'Aluminium Association des États-Unis (*Tableau 5*).

Tableau 5 : Dénomination des différents alliages d'aluminium.

Série	Désignation	Alliage correspondant
1000	1XXX	Aluminium pur (>99at%)
2000	2XXX	Aluminium / Cuivre
3000	3XXX	Aluminium / Manganèse
4000	4XXX	Aluminium / Silicium
5000	5XXX	Aluminium / Magnésium
6000	6XXX	Aluminium / Magnésium / Silicium
7000	7XXX	Aluminium / Zinc
8000	8XXX	Autres alliages d'aluminium

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 1000, 3000 et 5000 (alliages sans durcissement structural) et les alliages trempants à durcissement structural, aux séries 2000, 6000 et 7000. Selon la classe d'alliages envisagée, différentes méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être adoptées.

Pour les alliages non trempants, trois méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques existent : le durcissement de solution solide, le durcissement par les précipités et dispersoïdes ou le durcissement par écrouissage (le durcissement d'un métal sous l'effet de sa déformation plastique) [72].

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 durcissant. Cette modification de la microstructure du matériau s'accompagne souvent d'une chute de la résistance à la corrosion ce qui amène à travailler, la plupart du temps, en termes de compromis entre bonnes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion intéressante [72]. Le premier chiffre de 1 à 8 (dans ce classement) 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 la nuance, l'alliage 1050 est le plus utilisé, notamment dans l'application 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 mécaniques, 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,, mais peut être augmentée par écrouissage ou addition de magnésium, une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage, au brassage et une excellente résistance à la corrosion dans les conditions normales d'utilisation. Les applications de ces alliages sont les emballages (3004 : boîte de 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 classer 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 ses 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 est réservé aux modifications de la composition de l'alliage. 0 correspond à l'alliage originel. Les chiffres de 1 à 9 correspondent aux modifications successives. Les deux derniers chiffres non pas de signification particulière et servent à identifier l'alliage excepté pour les aluminiums non alliés, les deux derniers chiffres indiquent les deux décimales de la composition minimum en aluminium.

IV.1.2.4. Dépassivation de l'aluminium

Pour un pH inférieur à 4, le film passif composé d'hydroxydes amphotères se dissout selon la réaction générale suivante (*équation 3*):



Le matériau est alors mis à nu et devient sensible à la corrosion. La présence de certaines espèces dans le milieu peut aussi modifier le comportement de l'aluminium à la corrosion. Les ions chlorures, par exemple, favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion de l'aluminium même à des pH compris entre 4 et 9. Ce phénomène est schématisé par *l'équation 4* [80] :



Où n est un paramètre dépendant de la concentration en chlorures et du pH.

La dissolution locale du film passif peut entraîner l'amorçage d'une corrosion localisée (type corrosion par piqûre) au niveau des sites où le film est le plus fragile et moins épais. Cette corrosion localisée est influencée généralement par les états de surface, la présence d'impuretés ou de certains éléments d'alliages à la surface du matériau. De même, la présence d'un précipité intermétallique plus noble que l'aluminium à la surface de l'alliage induit une discontinuité du film passif, qui, d'une part, favorise la mise à nu de la matrice d'aluminium, et qui, d'autre part, peut activer un mécanisme de corrosion dans lequel le précipité joue le rôle de site cathodique (*figure 9*).

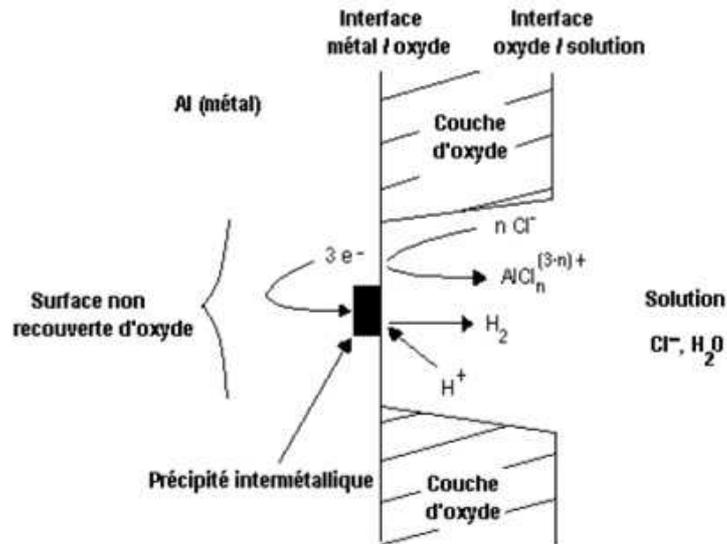


Figure 9: Phénomène de corrosion localisée de l'aluminium en milieu chloré [80]

Ces précipités, généralement recherchés pour l'amélioration des performances mécaniques des alliages d'aluminium, s'avèrent donc parfois extrêmement indésirables pour la tenue à la corrosion et favorisent souvent le développement de divers modes de corrosion structurale tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte, corrosion caverneuse, corrosion érosion, corrosion galvanique, corrosion par piqûres et corrosion feuilletante [81- 84].

IV.1.2.5. Corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)

La corrosion intergranulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains (**figure 10**). Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain [85, 86]. Cette phase peut être due à la présence de précipités intergranulaires anodiques comme les précipités Al_3Mg_2 présents dans les alliages de la série 5XXX ou à un appauvrissement d'éléments nobles à la périphérie du grain [87]. La corrosion intergranulaire se résume alors à un couplage galvanique entre le cœur du grain et la zone anodique. Elle apparait lorsque la différence de potentiel des deux phases est d'au moins 50 à 100 mV ; le potentiel global de l'alliage est alors compris entre les potentiels des deux phases. Si le potentiel de l'échantillon est supérieur à celui de la phase la plus noble, il y a coexistence des phénomènes de corrosion intergranulaire et de la corrosion par piqûre [88].

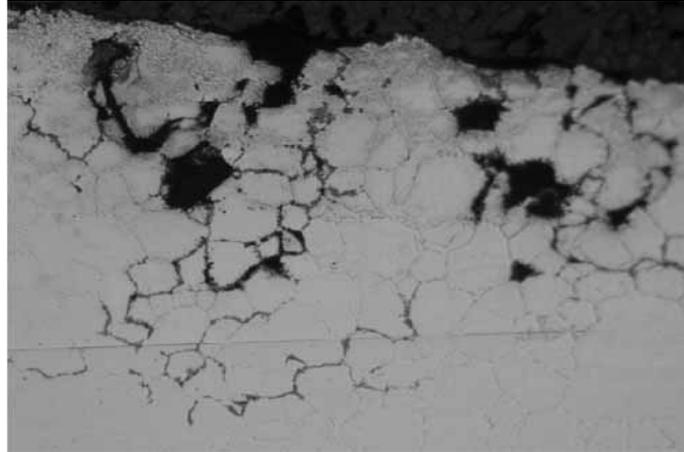


Figure 10 : Vue en coupe d'un échantillon d'alliage ayant subi une corrosion intergranulaire

Dans la littérature, de nombreux ouvrages abordent les mécanismes de corrosion localisée et notamment de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024. De manière générale, il est admis que la corrosion intergranulaire de l'alliage est en partie due à la précipitation intergranulaire riche en cuivre et à la présence d'une zone appauvrie en cuivre adjacente à ces joints de grains (**Figure 11, schéma 1**). Cette zone appauvrie en cuivre est anodique vis-à-vis de la matrice, mais également des précipités intergranulaires Al-Cu-Mg. Cette différence de potentiel va entraîner la dissolution de la matrice adjacente aux joints de grains ; s'en suit une dissolution préférentielle en Al et Mg des précipités intergranulaires comme le montre le **schéma 2**. Les précipités se trouvent donc enrichis en cuivre et sont alors cathodiques vis-à-vis de la matrice entraînant la dissolution de la matrice adjacente aux joints de grains (**schéma 3**). La corrosion intergranulaire se propage ensuite grâce à la présence d'un chemin anodique préférentiel.

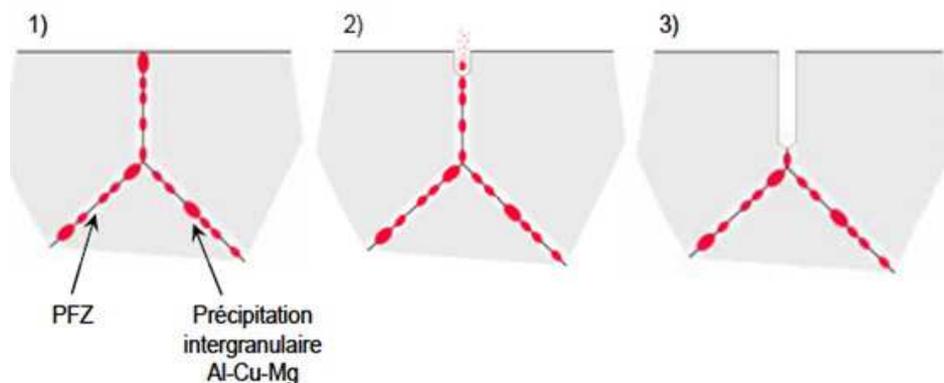


Figure 11 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024

IV.1.2.6. Corrosion sous contrainte (C.S.C)

La corrosion sous contrainte est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique [89, 90]. L'effet conjoint de ces deux agents induit une baisse de

la résistance mécanique des matériaux et fragilise alors terriblement les structures concentrées. *Bayoumi* [91] a montré que le facteur d'intensité de contrainte minimum (K_{Isc}) à appliquer en milieu corrosif pour obtenir la rupture des alliages d'aluminium **2XXX** (Al-Cu) et **7XXX** (Al-Zn) est entre 5 à 6 fois plus faible que celui qu'il faut appliquer en milieu non agressif (K_{Ic}) [91]. Cette corrosion se propage dans le cas des alliages d'aluminium, de manière similaire à celle observée dans le cas de la corrosion intergranulaire *figure 12* [92, 93].

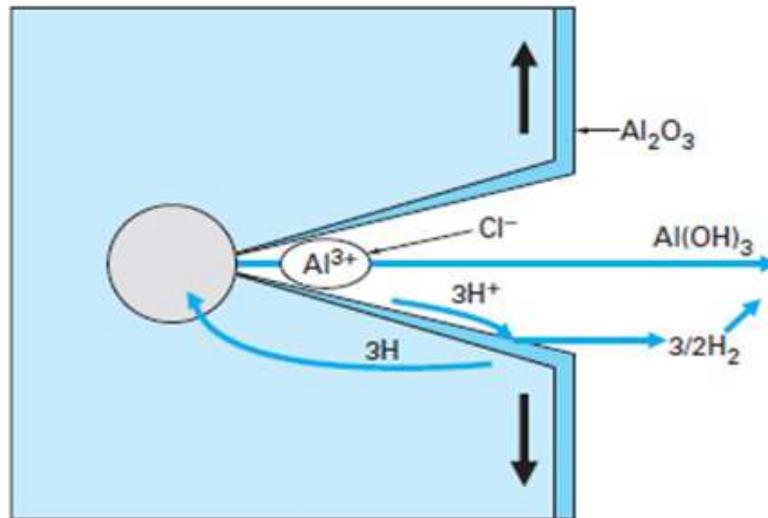


Figure 12 : Mécanismes de propagation des fissures de CSC dans les alliages d'aluminium [92, 93].

Pour expliquer la propagation de ce phénomène de corrosion, deux hypothèses sont généralement avancées : le processus électrochimique et la fragilisation par l'hydrogène [94]. Le processus électrochimique est souvent rencontré dans le cas des alliages des séries 5XXX. On considère que la corrosion intergranulaire n'est qu'accélérée par la contrainte. En effet, la contrainte induit, au fond de la fissure, une zone de déformation plastique. Cette déformation provoque alors la rupture locale du film passif et laisse apparaître une zone anodique par rapport aux parois de la fissure recouvertes du film d'oxyde et permet aussi à la corrosion de se propager. La zone la plus propice à cette déformation est une zone pauvre en précipités donc mécaniquement moins résistante. Cette zone localisée au niveau des joints de grains devient alors le siège d'une propagation intergranulaire de la corrosion sous contrainte. L'hypothèse d'une propagation résultant du phénomène de fragilisation de l'aluminium par l'hydrogène fut longtemps rejetée pour diverses raisons [95] :

- Il n'a jamais été possible de fragiliser l'aluminium à sec, même avec de l'hydrogène gazeux à très haute pression
- la solubilité et la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium sont très faibles,

- la polarisation cathodique d'un échantillon, qui entraîne le dégagement d'hydrogène, ne provoque pas de fragilisation.

Cependant, des études récentes montrent que les alliages d'aluminium tels que l'alliage Al-Zn-Mg exposés en atmosphère humide sont fragilisés par l'hydrogène [96]. Cet auteur a mis en évidence que l'hydrogène peut pénétrer dans le métal lorsqu'il est produit à l'interface métal/oxyde par une réaction de corrosion. Comme pour d'autres matériaux, cette pénétration de l'hydrogène fragilise l'aluminium qui se dégrade encore plus facilement sous l'effet de contraintes externes [91, 97-99].

IV.1.2.7. Corrosion caverneuse (crevice corrosion) ou corrosion sous dépôt

Pour les alliages d'aluminium, la corrosion caverneuse est essentiellement une manifestation particulière de la corrosion par piqûres. L'acidification du milieu corrosif emprisonné dans une caverne interdit en effet, dans ce cas, la répartition homogène des piqûres, et concentre ainsi en un seul point la pénétration de la corrosion. Les alliages dénués de cuivre sont en pratique relativement assez résistants à cette forme de corrosion (*cf. figure 13*). Là encore, l'anodisation préalable des pièces permet souvent d'assurer une résistance à la corrosion satisfaisante (par exemple, visserie, boulonnerie). En outre, l'anodisation permet également l'obtention d'une couche superficielle dure, de nature diélectrique, ou encore d'une couche colorée à vocation esthétique [100].

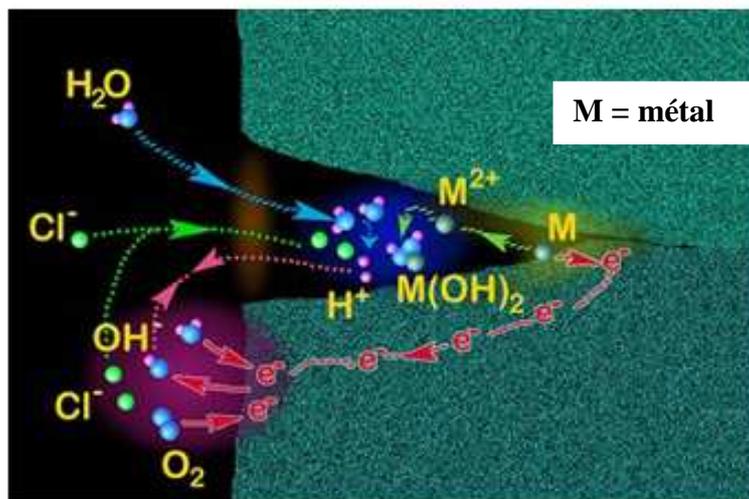


Figure 13: Mécanisme proposé de la corrosion d'un acier sous dépôt.

Ce type de corrosion ne peut se détecter que par un examen micrographique, elle peut provoquer une détérioration très conséquente des caractéristiques mécaniques et provoquer la ruine de la structure si la propagation est profonde. Elle concerne presque exclusivement les alliages des familles 2000 et 7000. On peut aussi en trouver sur les alliages 5000 chargés en magnésium à plus de 4%.

IV.1.2.8. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction. La *figure 14* illustre le mécanisme de formation des creux par érosion :

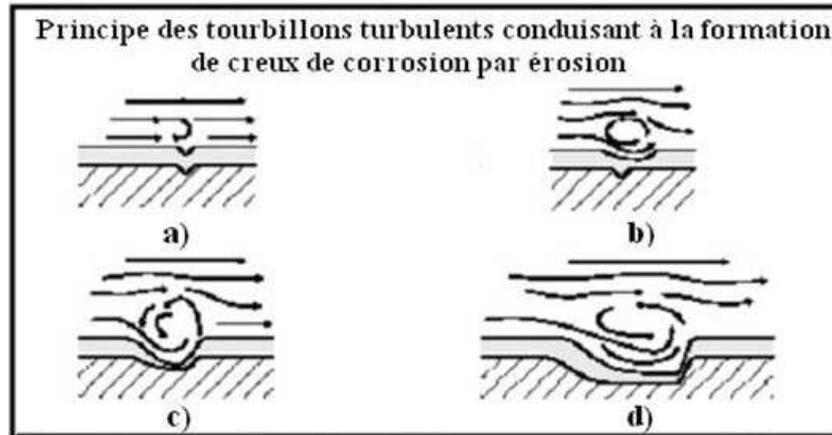


Figure 14 : Principe des tourbillons turbulents à la formation de creux de corrosion par érosion [73]

Ce type de corrosion étroitement lié à l'hydrodynamique du fluide peut être rencontré dans le cas des circuits de chauffage. Le meilleur moyen de lutter contre ce type d'attaque est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

IV.1.2.9. Corrosion galvanique

Pour chaque solution, il est possible d'établir une «série galvanique» (classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré). Le *tableau 6* donne une classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre d'activité croissant).

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre la cathode. L'aluminium étant anodique par rapport à la plupart des métaux usuels, il est habituellement la victime dans des assemblages mixtes [101, 103]. Néanmoins comme souligné auparavant, même si l'aluminium est dans une position défavorable dans l'échelle galvanique il se rencontre le plus souvent recouvert de son film passif, ce qui l'anoblit considérablement et le rend beaucoup moins sensible au bimétallisme [104, 105].

Tableau 6 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C [104-105]

Matériau protégé (cathodique ou plus noble)	
	Platine
	Or
	Graphite
	Hastelloy C
	Acier inoxydable
	Titane
	Argent
	Inconel base 600
	Nickel
	Alliage de cuivre
	Étain
	Bronze
	Laiton
	Cuivre
	Plomb
	Fer
	Acier de carbone
	Alliages d'aluminium, série 2000
	Cadmium
	Aluminium, série 1000
	Alliages d'aluminium, série 3000, 5000, 6000
	Acier galvanisé
	Zinc
	Magnésium et alliages de magnésium
Matériau corrodé (anodique ou moins noble)	

E_{corr}

IV.1.2.10. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne [106, 107]. L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant des ions halogénures : F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Les solutions contenant des ions Cl^- (faible diamètre, caractère polaire) demeurent les plus agressives vis-à-vis de l'aluminium. Les piqûres s'initient sur les points faibles de la couche d'oxyde : défauts mécaniques, présence de composés intermétalliques cathodiques (Al_3Fe , Al_2Cu en particulier) et dans un milieu jouant le rôle de l'électrolyte. C'est un phénomène très complexe dont le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé. Cependant, les conditions dans lesquelles les piqûres sont initiées et se propagent sont maintenant définies. Le mécanisme de la corrosion par piqûres peut être décomposé en plusieurs étapes :

- ✓ adsorption des ions chlorures (Cl^-) à la surface du film passif,
- ✓ migration des ions chlorures (Cl^-) à travers le film passif,
- ✓ propagation de la piqûre dans le métal [108].

La **figure 15** schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûre servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

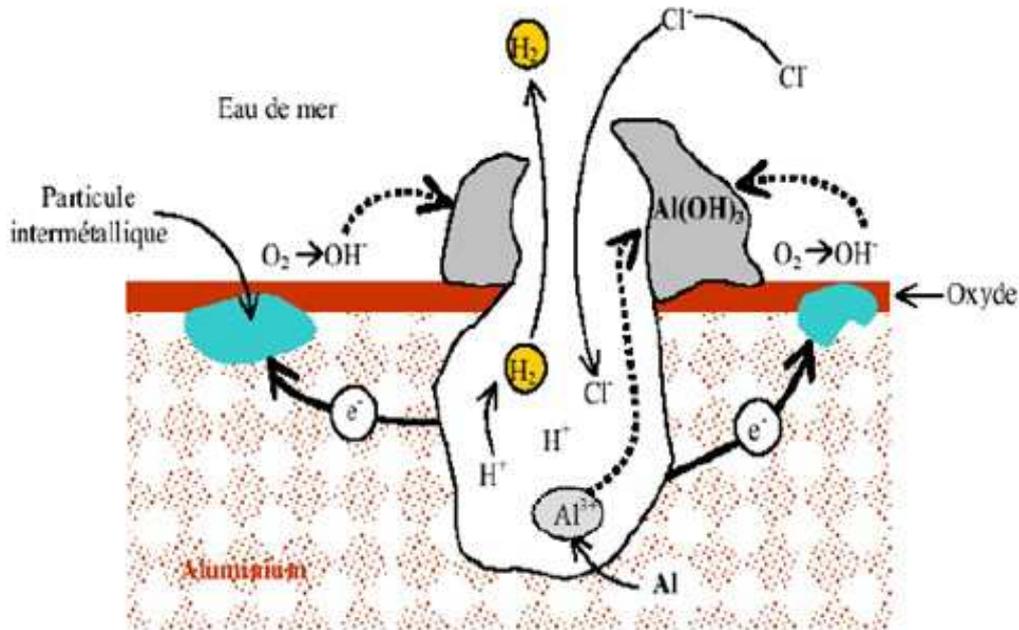


Figure 15 : Mécanisme proposé de la piqûration de l'aluminium [108].

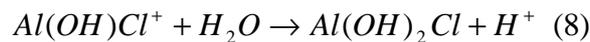
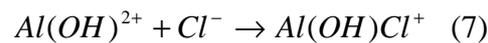
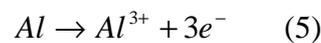
- **Amorçage des piqûres**

L'adsorption des ions progressifs sur le film d'alumine, préférentiellement au niveau des défauts de la couche d'oxyde, constitue la phase d'amorçage. La surface de cet oxyde est hétérogène et présente de multiples sites d'adsorption avec des énergies différentes. Seulement une minorité de ces sites permet l'adsorption des ions Cl^- , ce qui en fait un phénomène localisé. Un paramètre important contrôlant l'adsorption des espèces agressives est le pH correspondant au potentiel de charge nulle qui, dans le cas de la couche d'oxyde d'aluminium, est de 9,5. En dessous de cette valeur (pH neutre), la charge globale de la surface devient majoritairement positive et l'adsorption des ions Cl^- est favorisée grâce à une attraction électrostatique plus forte. Les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde formant ainsi une rupture dans le film passif : la piqûration est amorcée. Parmi les nombreuses piqûres initiées, seule une infime minorité va se propager et donner des piqûres stables. Les piqûres métastables sont de très petite taille et se repassivent instantanément dans les secondes qui suivent leur formation [107]. Pour qu'une piqûre soit susceptible de croître, il

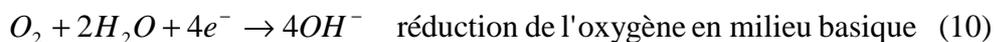
faut que les conditions nécessaires à la propagation (acidité et concentration en ions Cl^-) soient requises.

- **Propagation des piqûres**

Les piqûres stables se propagent suivant une série de réactions électrochimiques. Il faut distinguer deux parties : l'intérieur de la cavité à caractère anodique et l'extérieur de la cavité à caractère cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon l'équation (5) [73]. Les ions Al^{3+} formés s'hydrolysent au contact de l'eau selon l'équation (6) [107]. La présence des ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace vers le fond de la piqûre les ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution [73]. Ces ions présents en grande quantité dans la cavité réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon l'équation (7) [107]. Enfin, le milieu s'acidifie ($\text{pH} < 3$) selon l'équation (8) et cause l'auto propagation de la piqûre [107].



À la surface de la piqûre, les réactions cathodiques suivantes ont lieu :



L'augmentation du pH à la surface de la piqûre entraîne la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la piqûre ou il se dépose sous forme de pustules blanches. L'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre en forme de dôme de volcan obstrue progressivement l'entrée gênant ainsi les échanges ioniques, en particulier ceux dans lesquels les ions Cl^- sont impliqués [74]. Cela peut entraîner le ralentissement, voire l'arrêt total de la propagation de la piqûre dans certains cas. Contrairement à la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion par piqûre ne peut être évaluée ni par la variation du poids ni par la mesure de l'hydrogène dégagé. Ces mesures n'ont en effet pas de sens, car une piqûration très profonde et isolée se traduit par une faible diminution de poids, alors que de très nombreuses piqûres superficielles peuvent entraîner une diminution de poids notable. La corrosion par piqûre est évaluée selon trois critères :

✓ la densité, c'est-à-dire le nombre de piqûres rapporté à l'unité de surface ;

- ✓ la vitesse d'approfondissement ;
- ✓ la probabilité de piqûres.

IV.1.2.11. Corrosion feuilletante

La corrosion feuilletante (ou exfoliante) comme la corrosion intergranulaire est une conséquence « du passé » thermomécanique des pièces. Seuls les alliages à hautes caractéristiques mécaniques sont concernés : ces phénomènes sont liés à la métallurgie particulière des alliages laminés. Cette forme de corrosion qui affecte seulement quelques alliages (ceux des séries 2XXX, 5XXX et 7XXX) se développe si les conditions de traitements thermiques ou de soudage sont adaptées [73]. La corrosion feuilletante est caractérisée par une déformation locale de feuillets métalliques. Les produits de corrosion formés sont plus volumineux que les contraintes d'environ $4,8 \text{ MN.m}^2$ [109, 110]. Il s'agit d'une attaque qui se propage généralement de façon intergranulaire selon, des parallèles à la surface, séparées par de fins feuillets métalliques. Ces contraintes déforment ces feuillets et font apparaître les cloques en surface du matériau [111] (*Figure 16*).

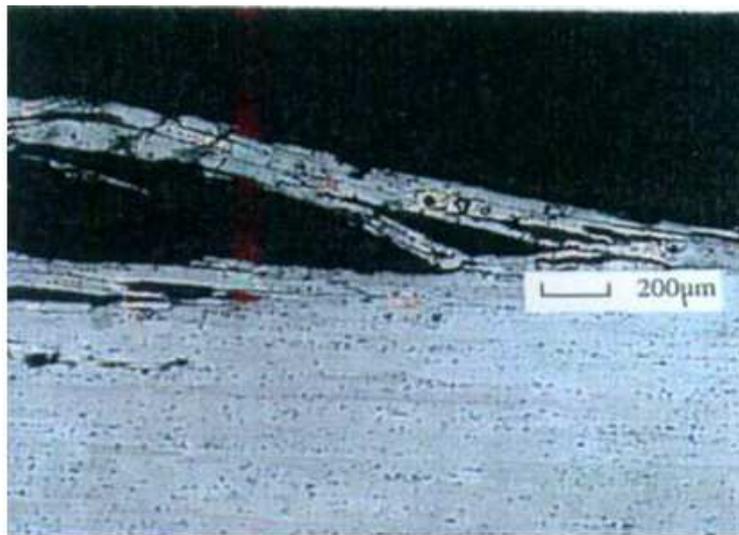


Figure 16 : Vue en coupe d'un échantillon d'alliage 2024T3 développant la corrosion feuilletante [81].

Le mécanisme de propagation est généralement assimilé à une corrosion intergranulaire, dirigé préférentiellement par les contraintes exercées par les produits de corrosion [108, 112]. Dans certains cas, la propagation est de type transgranulaire [14, 113]. Cette dernière est due au fait qu'une recristallisation incomplète des grains fait apparaître une zone anodique continue à travers les grains. Dans ce cas, bien que la propagation se fasse à travers les grains, son mécanisme est semblable à celui observé dans le cas de la propagation intergranulaire.

IV.1.3. Rôle des éléments d'addition

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage (caractère passivable, sensibilité à la corrosion localisée ...). La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. Ces mêmes éléments sont susceptibles d'influer sur le comportement en milieu chloruré des matériaux composites carbone/aluminium (*Figure 17*).

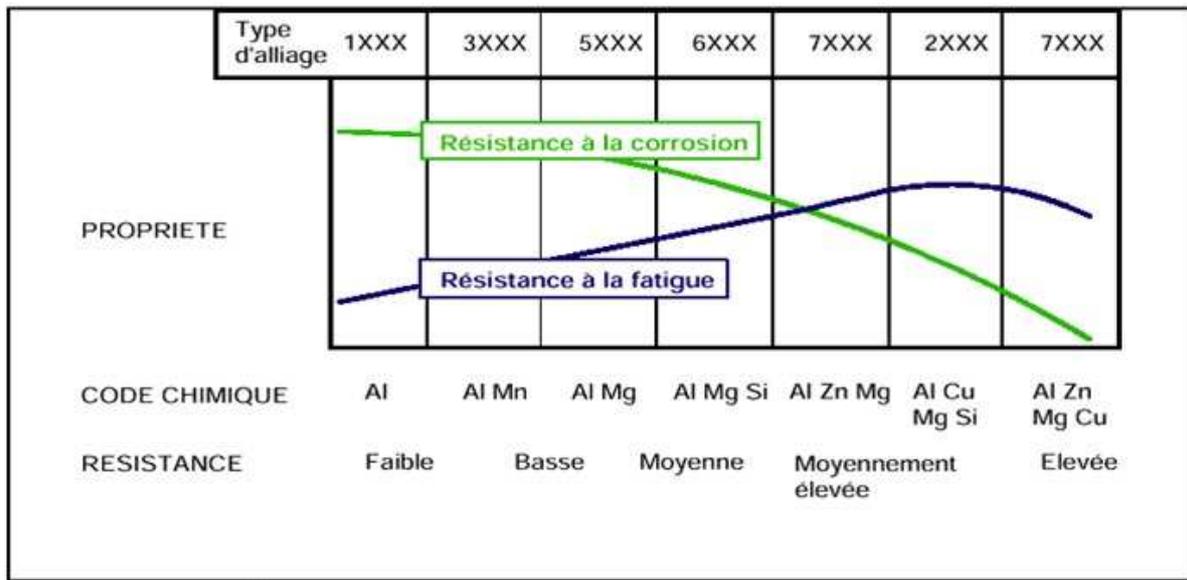


Figure 17 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [72]

La formation de particules intermétalliques ou la ségrégation de secondes phases dans l'alliage matriciel ou autour des fibres (cas du silicium) sont responsables, soit d'une dégradation accélérée de l'aluminium, soit, au contraire, d'un ralentissement de la cinétique de corrosion du matériau. Depuis le début du XX^e siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Différents tests ont été mis en place pour mesurer l'importance relative de chacun : observation des états de surface géométrique et physico-chimique de l'alliage, détermination de la localisation des zones corrodées (joints de grains...), mesure de perte de masse dans un électrolyte mesure du potentiel de corrosion de l'alliage, effet du pourcentage d'un élément ajouté sur le potentiel de corrosion de l'aluminium pur. Certaines de ces techniques seront développées au paragraphe suivant. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion d'un alliage en fonction de la nature de ses constituants minoritaires et des impuretés d'élaboration, comme le fer (*Tableau 7*) [74].

Tableau 7 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages [73].

Série	Eléments d'alliage	Particules intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux de magnésium)
1000	Aucun	Al_3Fe , Al_6Fe , $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$, Fe_2SiAl_8 , $Al_8Si_6Mg_3Fe$, Mg_2Si	Piqûres, généralisée
3000	Mn	Al_6Mn , Al_6MnFe	Piqûres, généralisée
4000	Si		
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	$CuFeMnAl_6$, Al_2Cu , Al_2CuMg	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 sont néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [73]. Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :

- en précipités intermétalliques avec les autres éléments présents dans le métal,
- en solution solide, suivant leur solubilité dans le métal.

Dans le dernier, cas les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (**Tableau 8**). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ils sont une source de microgalvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium [114]. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille ($<100 \mu m$).

Tableau 8 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chlorure [73].

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

Précipités intermétalliques cathodiques

Les nombreuses particules formées à base de fer (environ une sur deux) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Ce constituant (fer) est présent en faible quantité dans l'alliage, mais sa teneur peut augmenter lors de l'élaboration, lorsque le métal liquide est en contact avec les parois du moule, généralement en acier. Dans les alliages aluminium-cuivre également, les particules à base de cuivre (Al₂Cu) précipitent aux joints de grains. Elles sont plus nobles que la matrice d'autant que leur croissance appauvrit localement l'alliage en cuivre. Une attaque agressive de la matrice anodique se développe généralement autour de ces particules [115], selon un processus de piqûration plus ou moins sévère.

Précipités intermétalliques anodiques

Dans les alliages à base de magnésium et/ou de silicium, dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités d'Al₃Mg₂ et de Mg₂Si sont plus corrodables que la matrice. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages des séries 5000 et 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques. La corrosion autour des particules intermétalliques est considérée par certains auteurs comme un indicateur de la cinétique de corrosion dans les matériaux composites à renforts de carbone [115]. Les profondeurs de piqûres, liées à la présence des particules, sont comparées dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés, pour en déduire la susceptibilité des matériaux à la corrosion en milieu chloruré. Par exemple, la corrosion se développe plus rapidement autour de particules intermétalliques

contenant du fer, dans les alliages au cuivre (2124) et au silicium (357) (**Tableau 9**), et leur renforcement par des fibres de carbone modifie les profondeurs maximales de piqûres dans la matrice (**Tableau 10**). Les résultats ont été confirmés par des mesures de courant et de potentiel de corrosion. L'incorporation de renforts dans les alliages d'aluminium est ainsi responsable d'une dégradation accélérée des matériaux composites.

Tableau 9 : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent [115]. Immersion des matériaux dans une solution à 0,5M NaCl durant 3 semaines

Alliages	particule intermétallique et seconde phase	première trace de corrosion à l'interface avec l'aluminium et commentaires	
2124	CuFeMnAl ₆	1 ^{er} jour	détachement des particules
	Al ₂ CuMg	3 ^{ème} jour	intermétalliques au bout de 3 semaines
357	FeSiAl ₅	<1 jour	évolution rapide de la corrosion
	FeSiAl ₈	1 heure	
	Al ₈ Si ₆ Mg ₃ Fe	1 heure	
	Si	> 1 jour	évolution lente de la corrosion

Tableau 10 : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés.

Matériau	357	C/357	2124	C/2124
Profondeur maximale				
De piqûres (µm)	45	300	35	50
Potentiel de corrosion (mV)	-995	-800	-1047	-958
Courant galvanique (µA)	-	465	-	320

L'ajout de différents éléments d'alliage va avoir un impact sur le potentiel de corrosion de l'aluminium dans le sens anodique ou cathodique [116]. Pour chacun, les principaux changements dans les valeurs de potentiels apparaissent surtout dans l'intervalle de pourcentage où l'élément est en solution solide dans l'aluminium. La **Figure 18** représente ainsi la variation du potentiel de corrosion d'alliages binaires à base aluminium en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Il apparaît que, suivant la nature de l'élément ajouté, le potentiel de corrosion sera décalé vers les potentiels plus cathodiques (Mg et Zn) ou vers les potentiels plus anodiques (Mn, Cu et Si) dans une solution à 53 g.L⁻¹ de NaCl et 3 g.L⁻¹ de H₂O₂ à 25°C. [117].

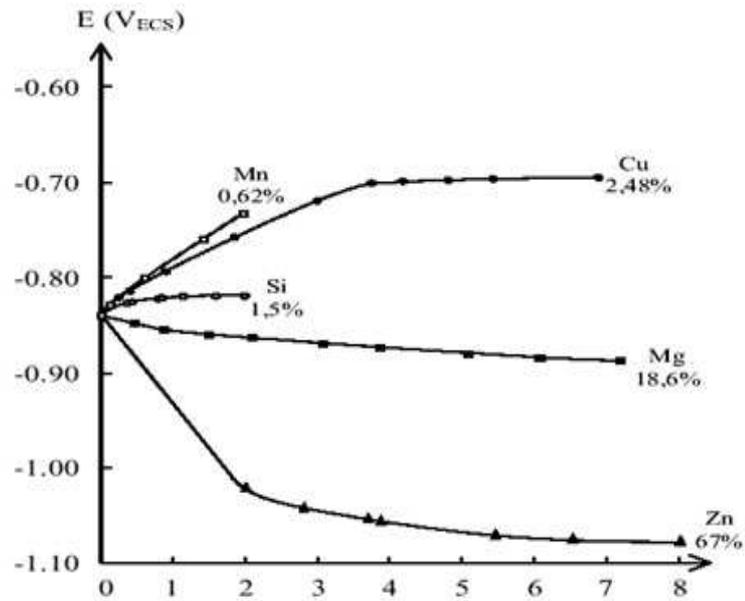


Figure 18: Évolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition. Les pourcentages atomiques indiquent les limites de solubilité de l'élément.

La mise en solution solide de certains éléments d'alliage peut avoir une influence positive sur la tenue à la corrosion d'un matériau composite à renforts de carbone. Le cuivre, par exemple, augmente le potentiel de corrosion de l'aluminium. Jusqu'à 2,48% at., il est en solution solide ; ensuite, il précipite aux joints de grains sous forme de particules intermétalliques Al_2Cu . Tant que le cuivre est en solution solide, l'intensité du couplage galvanique entre l'alliage et le carbone est réduite, ce qui améliore la tenue à la corrosion des matériaux composites. À l'inverse, l'excès de cuivre conduit à une forte corrosion de la matrice, qui sera responsable de la dégradation du matériau. Les alliages d'aluminium de la série 2XXX, fortement alliés en cuivre, ne pourront donc pas être utilisés pour élaborer des matériaux composites, sans application préalable d'un traitement thermique pour diminuer la taille des précipités intermétalliques d' Al_2Cu ou mettre le cuivre en solution dans l'aluminium.

IV.1.4. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses

Plusieurs situations doivent être considérées ici. Dans un premier temps, nous ignorons la présence du film d'oxyde et considérons l'aluminium comme une surface nue homogène mise en contact avec la solution (**Figure 19.a**). La théorie électrochimique s'applique à une interface métal/solution parfaite, susceptible d'être polarisée. Cette représentation sera utilisée pour la présentation des concepts électrochimiques élémentaires

appliqués à la surface de l'aluminium [100, 118]. La seconde représentation correspond à la formation d'un film d'oxyde isolant recouvrant intégralement le substrat d'aluminium. Du fait de l'isolation électrique, l'activité électrochimique est triviale : il n'y en a pas (*Figure 19.b*), le substrat d'aluminium métallique n'étant pas atteint. Et enfin dans la troisième représentation (*Figure 19.c*), 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 expliquer certaines différences de polarisation en solutions aqueuses.

Représentations de la surface d'un substrat d'aluminium pour des considérations électrochimiques

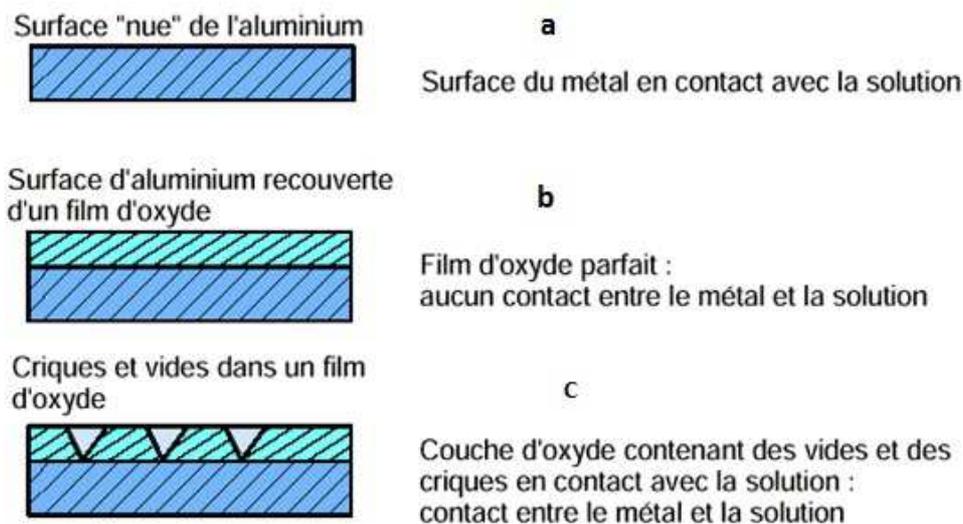


Figure 19 : Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium

IV.1.5. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en général de réels problèmes en atmosphère, eaux douces, eaux de mer et pour la plupart des sols. Une « bonne résistance à la corrosion » sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de préventions focalisées sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons le voir sur la *Figure 20* ci-dessous [119 - 123]. Dans le cas particulier des ustensiles de cuisine fabriqués au Burkina Faso (Ouagadougou), la solution mise en jeu concerne les milieux culinaires corrosifs dont l'étude fera l'objet des chapitres suivants.

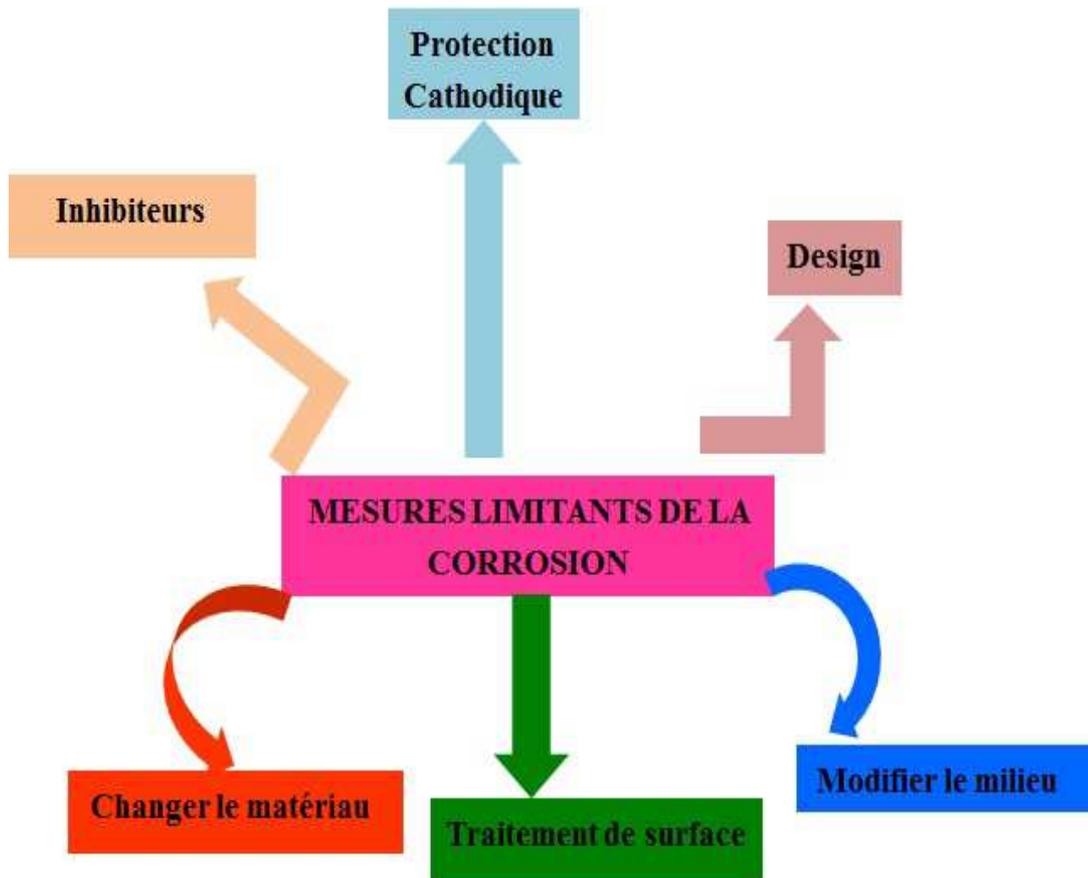


Figure 20 : Moyens de prévention de la corrosion.

V.Conclusion partielle

Cette synthèse bibliographique a permis de présenter quelques-uns des concepts basiques de la corrosion des alliages d'aluminium. La multiplicité des paramètres métallurgiques de ces alliages et leur interdépendance avec les phénomènes de corrosion soulignent la complexité des mécanismes mis en jeu. La littérature est riche de travaux décrivant le comportement en corrosion de l'aluminium. Ce chapitre a mis en évidence l'importance de la couche d'oxyde d'alumine dans la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium. Toutefois, les phénomènes d'interaction entre les divers paramètres rendent délicates l'étude du mécanisme de corrosion et la détermination de l'influence de chacun de ces paramètres. Les travaux cependant, sont moins abondants pour les alliages provenant des ustensiles de cuisine cela peut être dû au fait qu'il est d'un développement traditionnel. Les mécanismes de corrosion intergranulaire, de corrosion feuilletante, par piqûres ou de corrosion sous contrainte sont largement décrits. Plusieurs points restent à éclaircir et notamment l'étude dans des milieux plus ou moins agressifs qui permettraient d'obtenir une compréhension du rôle du film passif dans la sensibilité à la corrosion des alliages. La bibliographie a montré aussi l'importance de l'aluminium comme matériau, notamment dans le domaine alimentaire. Elle nous a donné les bases de la spéciation d'aluminium en solution et les méthodes de dosage. À

travers cette revue bibliographique, il apparaît que la microstructure des alliages d'aluminium a une influence notable sur leurs propriétés et leurs comportements vis-à-vis de 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.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lanthony J., 1960. L'Aluminium et les alliages légers, 2^{ème} édition, Presses Universitaires de France, France.
- [2] IAI (The International Aluminium Institute). Aluminium World History, 2000. London.
- [3] Edwards JD., The story of aluminium. In: Edwards JD, Frary FC and Jeffries Z, eds. The Aluminium Industry: Aluminium and its production, 1930, New York.
- [4] <http://www.lefigaro.fr/flash-eco/2013/09/27/97002-20130927FILWWW00335-la-demande-de-cuivre-expose.php>, consulté le 30 janvier 2014.
- [5] Breuer H., 2000. Généralités et chimie minérale, In : Breuer H, ed. Atlas de la chimie, édition Paris : Librairie Générale Française, France.
- [6] Yokel RA., 1994. Aluminium chelation: chemistry, clinical, and experimental studies and the search for alternatives to deferoxamine. J. Toxicol Environ Health, **41** : 131- 174.
- [7] Jolivet Jean-Pierre, 1994. De la solution à l'oxyde, condensation des cations en solution aqueuse chimie de surface des oxydes, Savoirs Actuels, inter Éditions/CNRS Editions, Paris.
- [8] Alwitt RS., 1976. The Aluminum-Water System In: Oxides and Oxide Film. Diggle JW and Vijnh AK eds., New York, Marcel Dekker, Inc., **4**:169-254.
- [9] Martin RB, 1986. The chemistry of Aluminium as Related to Biology and Medicine. Clin. Chem., **32 (10)**: 1797-1806.
- [10] Martin R.B., 1991. Aluminium in biological systems. In Aluminium in chemistry Biology and medicine A series of Advances vol 1 (Eds. Nicolini M, Zatta PF, Corain B), Raven New York, Cortina International, Verona, pp. 4-20
- [11] Grinberg I., 2003. L'aluminium, un si léger métal, Gallimard, Paris.
- [12] Intexa. Ind (Intexalu Industries), 1997. La consommation mondiale d'aluminium par secteur d'utilisation, Puget sur argens : Intexa. Ind.
- [13] Severus H., 1989. The Use of Aluminium—Especially as Packaging Material- in the Food Industry. Aluminium in food and environment, proceeding, Royal society of chemistry, London.
- [14] Rao Jagannatha KS; Rao VG. Aluminium leaching from utensils – a kinetic study. Internat J Food Sci Nutr. (1995) **46**: 31-38.
- [15] Samsahl K and Wester PO. Metallic contamination of food during preparation and storage: development of methods and some preliminary results. Sci Total Environ. 1977, **8** : 165-177.
- [16] TAMBI Ramdé, 2009. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites, Thèse Université de Ouagadougou, Burkina Faso.
- [17] Aluminium et alliages (AA), 1992. Fiche Générale Relative à la Réglementation Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires, décret n°92-631 du 8/07/1992.
- [18] Buclez B., 1997. L'aluminium au contact des aliments et la santé. Ann Fals Exp Chim., **90**: 207-216.

- [19] Trapp G.A and Cannon J.B., 1981. Aluminium pots as a source of dietary aluminium (letter). *N. Engl. J. Med.* **304**: 172.
- [20] Tennakone K, Wickramanayake S., 1987. Aluminium leaching from cooking utensils, *Nature*, **325** (6101): 202.
- [21] Nagy E, Jobst K., 1994a. Aluminium Dissolved from kitchen Utensils. *Bull Environ Contam Toxicol*, **52** : 396-399.
- [22] EAA (European Aluminium Association), 2001. L'aluminium dans l'alimentation et l'emballage. In : L'aluminium et la santé, EAA, Bruxelles.
- [23] Exley C, 2003. A Biogeochemical cycle for aluminium, *J. Inorg Biochem.*, **97**:1-7.
- [24] World Health Organisation (WHO), 1997. Environmental levels and human exposure. Aluminium: Environmental Health Criteria (EHC). Geneva, World Health Organization, **194**: 57-79.
- [25] Scancar J, Stibilj V, Milacic R., 2004. Determination of aluminium of Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware. *Food Chem.*, **85** : 151–157.
- [26] Calop J. 1975. Les éléments trace dans les poussières atmosphériques recueillies en milieu urbain. These de pharmacies, Grenoble.
- [27] Sandell EB, Onishi H., 1977. Photometric determination of traces of metal, 4^{ème} Ed., New York.
- [28] DASS (Les Dossiers d'Actualité en Sécurité Sanitaire), 2000. Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de la population française à l'aluminium - Eaux, aliments, produits de santé, France.
- [29] Gourier-Fréry C, Tricard D, Castot A, Fréry N, Galloti S, Masset D, Ratignier C, Carmes J., 2003. Risques sanitaires liés à l'aluminium en France. Afssa, InVS, ET Afssaps, France.
- [30] Lantzy RJ, MacKenzie FT., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim Cosmochim Acta.*, **43**: 511-525.
- [31] Sorensen JRJ, Cambell IR, Tepper LB, Lingg RD., 1974. Aluminium in the environment and human health. *Env Health Persp*, **8**: 3-95.
- [32] Lee RE, Von Lehmden DJ., 1973. Trace metal pollution in the environment. *J Air Pollut Control Assoc.*, **23**: 853-857.
- [33] Eisenreich SJ., 1980. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan. *Water Air Soil Pollut.*, **13**: 287-301.
- [34] Bérubé D, Brûlé DG, 1999. A field aluminium speciation method to study the aluminium hazard in water, *Fresenius J. Anal Chem.*, **363**: 566-570.
- [35] Gauthier E, Fortier I, Courchesne F, Pepin P, Mortimer J and Gauvreau D., 2000. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease, *Environ Res.*, **84**: 234-246.
- [36] Garrels RM, Mackenzie FT, Hunt C., 1975. Chemical Cycles and the Global Environment, Assessing Human Influences, W. Kaufmann, Inc., Los Altos, 3rd ed., Californie

- [37] Scott N., 2003. L'Aluminium et la santé. ARAP, Agriculture and Agri- Food, Ottawa, Canada.
- [38] Filipek LH, D nordstrom K and Ficklin WH., 1987. The Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ Sci Technol.*, **21**: 388-396.
- [39] Jansson E.T., 2001. Aluminum exposure and Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, **3**: 541-549.
- [40] Harasick RF., 1995. Trunk line condition assessment programme, Proceeding of the American Water Works Association, Annual Conference, AWWA, Denver, Colorado USA.
- [41] Martyn CN, Osmond C, Edwardson JA, Barker DJP, Harris EC, Lacey RF., 1989. Geographical relation between Alzheimer's disease and Aluminium in drinking water. *The Lancet*, **14** :59-62.
- [42] Michel P, Commenges D, Dartigues JF et al., 1991. Study of the relationship between aluminium concentration in drinking water and risk of Alzheimer's disease. In : Iqbal K, McLachlan DRC, Winblad B et al., eds. *Alzheimer's disease : Basic mechanisms, diagnosis and therapeutics*. New York, NY: Willey, **5**: 387-391.
- [43] Neri LC and Hewitt D., 1991. Aluminium, Alzheimer's disease and drinking water, *Lancet*, (**8763**): 338 390.
- [44] Salamon R, Dartigues JF., 1999. Epidemiology of Alzheimer's disease: the Paquid experience, *Bull Acad Natl Med.*, **183**: 129-140.
- [45] Campbell A, Becaria A, Lahiri DK, Sharman K and Bondy SC., 2004. Chronic exposure to Al in drinking water increases inflammatory parameters selectively in the brain. *J Neurosci Res.*, **75**: 565–572.
- [46] Karbouj R, 2007. Aluminium leaching using chelating agents as compositions of food, *Food Chem Toxicol.*, **45**:1688-1693.
- [47] Rajwanshi P, Singh V, Gupta MK, Dass S., 1997. Leaching of aluminium from cookwares – a review, *Environ Geochem Health.*, **19**: 1-18.
- [48] Semwal,AD, Padmashree A, Khan MA, Sharma GK and Bawa AS., 2006. Leaching of aluminium from utensils during cooking of food. *J Sci Food Agric.*, **86**: 2425-2430.
- [49] Duggan JM, Dickeson JE, Tynan PF, Houghton A and Flynn JE., 1992. Aluminium beverage cans as a dietary source of aluminium. *Med J Aust.*, **156** : 604-605.
- [50] Couzy F, Mareschi JP., 1988. Implications nutritionnelles des interactions entre les éléments minéraux. *Cahier Nutr. Diet*, **2**: 154-162.
- [51] Arruda MAZ, Quintela MJ, Gallego M and Valcarcel M., 1994. Direct Analysis of Milk for Aluminium Using electrothermal Atomic Absorption Spectrometry., **19**: 1695- 1699.
- [52] Fernandez-Lorenzo JR, Cocho JA and Rey-Goldar ML, 1999. Aluminium contents of human milk, and infant formulas. *J Pediatr Gastroenterol Nutr.*, **28**: 270-275.
- [53] Ministry of Agriculture, 1985. Fisheries and Food: Survey of aluminium, antimony, chromium, cobalt, indium, nickel, thallium and tin in food, London.

- [54] Havas M and Jaworski JF, 1986. Aluminium in the Canadian Environment, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada
- [55] Greger JL. 1985. Aluminium content of the American diet. *Food Technol*, **9**: 73-80.
- [56] Gramiccioni L, Ingrao G, Milana MR, Santaroni P and Tomassi G., 1996. Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils. *Food Addit Contam*, **13**: 767-774.
- [57] Biego GH, Joyeux M, Hartemann P and Debry G., 1998. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. *Sci Total Environ*. **217** : 27-36.
- [58] L'Écuyer L. Intoxication Institut de vie parfaite, 2002, Québec.
- [59] Anane R, Bonini M, Grafeille JM and Creppy EE., 1995. Bioaccumulation of water soluble aluminium chloride in the hippocampus after transdermal uptake in mice. *Arch Toxicol*, **69**: 568-571.
- [60] Gardner DE and Walker BJR, 2000. Toxicological risks of selected flame-retardant chemicals. Washington, D. C., National academy press, pp 99-131.
- [61] Gräske A, Thuvander A, Johannisson A, Gadhasson I, Schütz A, Festin R and Glynn AW, 2000. Influence of aluminium on the immune system – an experimental study on volunteers. *BioMetals*, **13**: 123-133
- [62] Alfrey A.C. 1991. Aluminium intoxication recognition and treatment. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, Eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine*. Cortina international, Verona (Raven Press, New York).
- [63] Gonzalez M, Velten M and Cantineau A, 1998. Evaluation de l'exposition aux solvants dans une étude épidémiologique portant sur 249 salariés. Les 25èmes Journées Nationales de Médecine du Travail du 23 au 26 juin 1998, Strasbourg.
- [64] Pierre F. 2001. Interest of speciation in biological monitoring of occupational exposure to inorganic substances, *Annales de Toxicologie Analytique*, **3**: 226-231.
- [65] Pierre F, Baruthio F, Diebold F and Biette P, 1995. Effet of different exposure compounds on urinary kinetics of aluminium and fluoride in industrially exposed workers. *Occupational and Environmental Medicine*, **52** : 396-403.
- [66] Pilliere E, 2002. Surveillance biologique de l'exposition professionnelle : Nouveaux développements à l'occasion de la réédition du guide BIOTOX. *INRS, D.M.T*, **91**: 269-272.
- [67] McLaughlin IG, Kazantzis G, King E, Teare D, Porter RJ, Owen R, 1962. Pulmonary fibrosis and encephalopathy associated with the inhalation of aluminium dust. *Brit J Int Med.*, **19**: 253-263.
- [68] Alfrey A.C, 1978. Dialysis encephalopathy syndrome. *Annu Rev Med.*, **29**: 93-98.
- [69] Alfrey AC, LeGendre GR and Kaehny WD, 1976, The dialysis encephalopathy syndrome: Possible aluminium intoxication. *N Engl J Med.*, **294** : 184-188.
- [70] André PICOT, 2003. Conférence ADNO, Paris.
- [71] www.sante-vivante.fr, consulté le 25 mai 2012

- [72] Jonathan IDRA, 2005. Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre, Toulouse, France.
- [73] Elena Luminita – DIN STIRBU, 2005. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse INSA de Lyon, France, France
- [74] Vargel C, 1999. Corrosion de l'aluminium, Edition Dunod, Paris.
- [75] Lide, DR, 1991. Hand book of chemistry and physics. 72eme édition. Boston, USA: CRC, section8, 17.
- [76] Moshier WC, Davis GD, J. S. Ahearn, 1987. The corrosion and passivity of aluminum exposed to dilute sodium sulfate solutions. Corrosion Science, **27(8)**: 785-801.
- [77] Lohrengel, MM, 1993. Thin anodic layers on aluminium and others valve metals: high field regime. Material Science & Engineering Reports, **11** : 243-294.
- [78] Fabien BELLENGER, 2002. Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement. Thèse INSA de LYON, France.
- [79] Pourbaix Marcel, 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques, France : Gauthier-Villars, Paris.
- [80] Barbucci, A., Bruzzone, G., Delucchi, M., et al, 2000. Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution. Intermetallics, **8** :305-312.
- [81] Kuntz-Laguerre C. 1997. Contribution à l'étude de la compréhension des phénomènes chimique engendrant la corrosion des feuilletante des alliages d'aluminium et de la quantification de cette corrosion, thèse université Paris VI, France.
- [82] Blanca M, Rosales Mariano Iannuzzi, 2008. Aluminium AA2024 T351 aeronautical alloy Part 1. Microbial influenced corrosion analysis. Matériels sciences & engineering **A** 472.
- [83] Florence TC, François R, 2006. Contributions des Méthodes Electrochimiques dans l'Analyse des Phénomènes de Corrosion. J. New. Mat. Electrochem. Systems, **9**: 239-248.
- [84] Blanc C., Lavelle B., Mankowski G, 1997. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, Corrosion science, **39**:495-510.
- [85] Reboul, MC., bouvaist, J, 1979. Exfoliation corrosion mechanisms in 7020 aluminium alloy, Werkstoffe und korrosion, **30**: 700-712.
- [86] Reboul M, Meyer P, 1997, intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Mg-Zr alloys. Journal de Physique, colloque C3, **48**: 881-888.
- [87] Guillaumin V, Mankowski G, 2000. Localised corrosion of 6056T6 aluminium alloy in chloride media. Corrosion Science, **42**:105-125.
- [88] Galvele J. R, 1976. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. Journal of electrochemical Society, **123**: 464-474.

- [89] Zelinski A., Renaud E., Puiggali et al., 1995. Effects of tempers on environmental-assisted failure on an Al-ZN-Mg-Cu alloy. *Journal of materials processing Technology*, **53** : 491-498.
- [90] S. fonlupt, Bayle B, Heuze JL, Delafosse D, 2002. Corrosion sous contrainte de l'alliage CuAl₉Ni₃Fe₂ en milieu marin. Influence du pH sur le type de fissuration, colloques matériaux, France.
- [91] Bayoumi M R, 1996. The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminium alloys. *Engineering fracture Mechanics*, **54**: 879-889.
- [92] Vagel C, 1996. Corrosion de l'aluminium. Edition Dunod, Paris.
- [93] Conde A, de Damborenea JJ, 1999. Stress corrosion cracking behaviour of 8090 Al-Li alloy at 313K. The effect of the grain structure. *Corrosion Science*, **41**:1079- 1088.
- [94] Puiggali M, Zelinski A, Olive J.M., et al., 1998. Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Corrosion Science*, **40** : 805-819.
- [95] S. Audisio, 1999. Livre multimédia de la corrosion, CD ROM, Lyon.
- [96] Scammas GM., Alani R., Swann PR., 1976. Pre exposure embrittlement and stress corrosion failure in Al-Zn-Mg alloys. *Corrosion Science*, **16**: 443-459.
- [97] Song R G, Tseng MK, Zhang BJ, et al., 1996. Grain boundary segregation and hydrogen-induced fracture in 7050 aluminium alloy. *Acta Material*, **44(8)**: 3241-3248.
- [98] Magnin T., Rieux P., Lespinasse C., 1987. Fatigue crack initiation and propagation properties of Al-Li-Cu alloys in air and in aqueous corrosive solutions. *J. Phys. colloque C3*, **48**: 817- 822.
- [99] Magnin T., Rebiere M., 1987. The effect of hydrogen during stress corrosion cracking and corrosion fatigue of Al-Li-Cu alloys in 3, 5% NaCl solutions. *J.Phys. colloque C3*, **48** : 835-841.
- [100] Didier landolt, 2002. *Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des métaux*, Lausanne : presses polytechniques et presses universitaires romandes, Lausanne.
- [101] Béranger G, Henri M, 2002. *Corrosion et anticorrosion*, 1^{ère} édition, paris, 302p.
- [102] Mazille H, Béranger G, 2002. *Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomènes*, paris, 405p.
- [103] Hack HP, Taylor D, 1990. *Metals handbook, corrosion*, volume 13, Ohio: metals Park, 238p.
- [104] Perryman ECW, Hadden SE, 1950. Relation between the aging and stress - corrosion properties of aluminium-zinc alloys, *Journal of the institute of metals*, **177**: 207-235.
- [105] Pryor MJ, Astley DJ, *Corrosion*, 1995. 3^{ème} édition, Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, **1**: 212- 243.
- [106] Mayet H, 1992. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiels à l'abandon, thèse Sciences et Génies de Matériaux, Grenoble, France.

- [107] Szklarska-Smialowska Z, 1999. Pitting corrosion of aluminium, *Cor. Sci.*, 41: 1743-1767.
- [108] Sandrine Payan, 2001. Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, thèse Université de Bordeaux, France.
- [109] Robinson MJ, 1982. Mathematical modeling of exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys, *Cor. Sci.*, **22**: 775-790.
- [110] Robinson MJ, 1983. The role of wedging stresses in the exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys. *Cor. Sci.*, **23**: 887-899.
- [111] Cooper KR, Kelly RG, 1996. Sources of variability in cation analysis for a quantitative exfoliation corrosion resistance test, *J. of chromatography A.*, **739**: 183-190.
- [112] Scott DH, Grace M, Davidson, Bonnie R, Sanders et al, 1998. *Metals Handbook*, second edition. United States of America: J. R. Davis & associates.
- [113] Posada M, Murr LE, Niou CS, 1997. exfoliation and related microstructures in 2024 aluminium body skins and aging aircraft, *Materials characterization*, **38**: 259-272.
- [114] Reboul M C, Warner T J et al, 1997. *Corrosion Reviews*, **15**: 471-496.
- [115] Coleman SL, Scott VD et al, 1994. Corrosion Behaviour of Aluminium-Based Metal Matrix Composites. *J. of Mat.*, **29**: 2826-2834.
- [116] Cole GS, Sherman AM, 1995. Lightweight materials for automotive applications, *Mat. characterization*, **35**: 37-43.
- [117] ASM, 1987. *Metals handbook*.vol.13-corrosion, ASM International.
- [118] Altenpohl D, 1982. Aluminium viewed from within, *Aluminium-Verlag*, Dusseldorf, p.223.
- [119] Bandrabur F, 1998. Corozione si tehnologii electrochimice, Rotaprint U. T. Iasi, Ruissie.
- [120] Thomas JGN, 1994. The mechanism of corrosion, In: Shreir, L. L., Jarman R. A., and Burstein, G. T. (eds.), *Corrosion control*, Oxford, UK: Butterworths Heinemann, Oxford.
- [121] Stern M, Geary AL, 1957. Electrochemical polarization I: A Theoretical Analysis of the slope of polarization curves. *Journal of electrochemical society*, **104**: 559-563.
- [122] Uhlig H, 1971. *Corrosion and corrosion control*, New York: John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [123] Jones DA, 1996. *Principles and prevention of corrosion*, second edition, United States of America, Nevada: Prentice – Hall, Inc. Simon Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, NJ07458, USA.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE RECYCLAGE DES DECHETS D'ALUMINIUM À OUAGADOUGOU (BURKINA - FASO)



*Atelier de fabrication d'ustensiles de cuisine (marmites artisanales) à Goughin
Source :Jacques SAWADOGO*

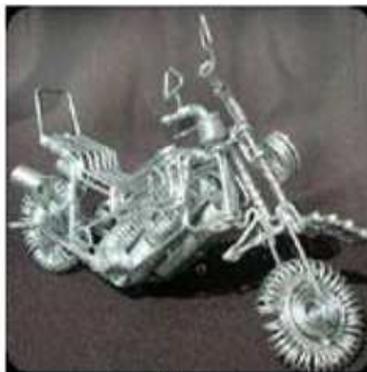
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE RECYCLAGE DES DÉCHETS D'ALUMINIUM AU BURKINA FASO (OUAGADOUGOU)

Introduction

La fonderie artisanale est une activité traditionnelle dans les pays africains. C'est aussi une des voies permettant de mettre en forme la matière de façon économique, car le travail des métaux massifs nécessite des moyens matériels dont seules les entreprises industrielles disposent en Afrique. Cette activité reste l'apanage du secteur artisanal qui, en dépit de moyens très limités, arrive à produire des objets assez complexes. Les seuls matériaux à sa portée sont le plomb, l'étain, les bronzes, l'aluminium et ses alliages. Ces matériaux, grâce à leurs points de fusion assez bas (inférieur à 900°C) [1], peuvent être fondus à l'aide de techniques rudimentaires reposant sur la combustion du charbon de bois, très disponible, même dans les régions d'Afrique les plus arides.

Cependant, les débouchés offerts par ce type de transformation sont limités (*Figure II.1*) :

- Statuettes à vocation décorative, récipients de faibles contenances, éléments d'instruments de musique, etc. pour ce qui concerne l'utilisation du bronze ;
- Ustensiles de cuisine pour l'équipement des ménages au Burkina Faso, pièces mécaniques simples, éléments décoratifs pour ce qui concerne l'aluminium et ses alliages.



(a)



(b)

Figure II.1 : Exemples d'objets décoratifs réalisés avec des objets métalliques recyclés (a) Moto (b) avion

Les artisans fondeurs sont présents dans toutes les villes du Burkina Faso où ils se regroupent en général pour installer leur atelier, le plus souvent illégalement dans les réserves administratives. Les zones où ils s'installent sont dénommées « quartiers des fondeurs ». Ceux avec qui ont été retenues pour cette étude sont repartis dans les différents secteurs de la ville de Ouagadougou (*Zone I : secteur 28, Goughin : secteur 8, marché de Goughin : secteur 8, Zone non lotie : secteur 30*) du Burkina Faso.

La fabrication des ustensiles de cuisine n'est soumise à aucun cahier des charges précis. Toutefois, les produits fabriqués doivent résister au feu et aux sollicitations mécaniques engendrées par leur manipulation, tout en ayant une durée de vie moyenne d'une dizaine d'années. Aucune étude sérieuse n'a encore été faite sur ce domaine (au Burkina Faso) bien que susceptible d'avoir un impact négatif sur la santé de la population.

C'est pourquoi, notre travail a pour but d'étudier et d'analyser cette pratique artisanale de la fonderie à Ouagadougou au Burkina Faso.

Le recyclage – définitions

Habituellement, est désignée par « recyclage » toute opération visant à réintroduire des déchets dans un circuit de transformation. Toutefois, la grande diversité des situations de recyclage fait qu'un vocabulaire adapté a vu le jour.

Le « recyclage », selon l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME, France), est la réintroduction directe d'un déchet dans le cycle de production dont il est issu, en remplacement total ou partiel d'une matière neuve.

La « valorisation », apparue pour la première fois dans les textes en 1989 [2], est définie par la loi française du 13 juillet 1992 comme le réemploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie [3].

La « valorisation énergétique » est l'exploitation du gisement énergétique que contiennent les déchets.

Ces définitions nous permettent de conclure que la valorisation englobe ainsi plusieurs opérations, dont le recyclage, qui visent à donner de la valeur à un déchet. Sur un plan technologique, on distingue deux situations de recyclage dans :

- ✓ la première situation dans laquelle, le déchet est réintroduit dans la chaîne de transformation pour donner un produit identique, c'est le recyclage en « boucle fermée » [4];
- ✓ la seconde situation, la transformation conduit à la fabrication de produits différents et on parle dans ce cas de recyclage en « boucle ouverte » [4].

Les Anglo-saxons qualifient les opérations de recyclage en intégrant la notion de valeur ou de fonctionnalité du produit élaboré par rapport à celle de l'objet initial. Par « recycling », ils désignent le procédé par lequel le déchet est transformé en un produit de même valeur. Le « downcycling » (décyclage, ou dévalorisation) est le mode de traitement suivant lequel le déchet est transformé en un produit de moindre valeur et le « upcycling », le mode de traitement qui confère au produit une valeur supérieure au déchet (par exemple transformation des bouteilles d'eau minérale en tissu) [5].

Ainsi, la réintroduction des objets arrivés en fin de vie dans un nouveau circuit de production et de distribution peut être envisagée sous différents aspects.

Recyclage de l'aluminium – la fonte

La technique utilisée pour la fabrication des marmites artisanales (« histoire de la petite canette qui rêvait de devenir une marmite ») est la fonderie. Nous présentons dans ce qui suit quelques informations historiques et techniques qui permettent une meilleure compréhension de ce mode de fabrication.

III.1. Histoire de la fonderie

Il y a environ 790 000 ans, l'homme fit la découverte du feu [6 - 7]. Il s'agissait d'un pas significatif dans le développement de l'humanité. Presque simultanément, l'homme découvrit l'utilité du silex dans la fabrication d'outils.

Il est généralement admis par le monde scientifique que l'or fut le premier métal à retenir l'attention de l'homme, ce qui était en soi naturel puisque l'homme a toujours été attiré par ce qui brille. L'homme primitif était habitué à travailler avec du silex (roche siliceuse très dure). Il fut déçu de ne pas trouver dans l'or toutes les caractéristiques qu'il retrouvait dans le silex. Dans l'esprit de l'homme primitif, l'or devenait inutilisable. Dès lors, on ne se servait de ce métal que pour fabriquer les ornements et les parures. L'or n'a été fondu qu'après la découverte du cuivre vers 4500 ans avant Jésus-Christ.

La légende veut qu'un aborigène entoure son feu de pierres contenant du minerai de cuivre. À son réveil, il remarqua quelque chose qui brillait à travers les cendres. Il s'agissait en fait du métal (cuivre) fondu durant la nuit. On estime que cette découverte fut faite il y a environ 4500 ans avant Jésus-Christ. Dès lors, la fonderie était née. Au fil des années, l'homme découvrit qu'il pouvait donner une forme au métal fondu en le déposant dans des moules ouverts et destructibles faits en sable et même dans des moules "permanents" en pierre. C'est le développement de ces connaissances qui a conduit à la naissance de toutes les techniques de fonderie connues aujourd'hui.

III.2. Principe général de la fonderie

La fonderie permet la réalisation de pièces mécaniques ou décoratives par remplissage d'une empreinte avec un alliage, généralement métallique, en fusion [8]. Pour réaliser un objet par fonderie, il faut :

- ✓ élaborer un alliage métallique : fusion + ajout d'éléments (pour les éléments à ajouter, cf. « Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie de Michel Garat » page 79 de ce document).

- ✓ concevoir et fabriquer un moule (**cf.** « Les différentes techniques de fonderie » **page 70**).
- ✓ couler l'alliage dans le moule. Après solidification, sortir le produit obtenu et enlever tous les appendices de coulée (carotte de coulée, etc.).
- ✓ contrôler, pendant toute la phase d'élaboration du produit, l'alliage (composition température, etc.), le moule (matériaux, assemblages, etc.) et la qualité du produit final.
- ✓ traiter les produits finis : suivant la technique de moulage employée et les caractéristiques du produit à obtenir, la pièce moulée peut subir des traitements le plus souvent thermiques (traitements où on fait varier la température de la pièce et le temps où il garde cette température) dans le but d'améliorer ses propriétés.

III.3. Techniques de production

La fonderie est un procédé simple qui permet de reproduire, quasi à l'identique et dans différents matériaux, des objets existants ou des modèles qui ont été préalablement façonnés. Son principe consiste à introduire un métal à l'état liquide dans un moule qui contient l'empreinte de l'objet que l'on souhaite reproduire. Il suffit ensuite de démouler en ouvrant ou en détruisant le moule pour obtenir une copie de l'objet initial. Le même principe est à l'œuvre, qu'il s'agisse de reproduire une marmite ou les roues à aubes d'une turbine de réacteur. D'une façon générale et quels que soient les matériaux utilisés, la fonderie combine deux ensembles de connaissances techniques : le premier porte sur la fusion, l'affinage et l'alliage d'un ou de plusieurs métaux ; le second sur l'élaboration et la mise en œuvre du dispositif de moulage. Dans le cas qui nous occupe, il s'agit respectivement de métallurgie de l'aluminium de « deuxième fusion » et de moulage au sable.

Préparation de l'alliage

IV.1. La matière première

La matière première provient d'activités de récupération (recyclage de pièces automobiles, mais aussi de menuiserie d'aluminium, de plaques de rotative, de tuyauteries diverses, d'emballages, etc.) ou de prédation sur des panneaux de signalisation routière, des poteaux d'éclairage, des câbles électriques, etc. De véritables réseaux de collecte (parfois transnationaux) sont organisés en amont des unités de production et les quantités d'aluminium récupérées sont très importantes si l'on en juge par le nombre d'objets produits et disponibles à la vente sur les marchés.

Les fondeurs de Ouagadougou (Burkina Faso) ont acquis des connaissances empiriques sur la métallurgie de l'aluminium qui leur permettent de trier les différentes sortes

de « métal blanc » et d'identifier les nombreuses formes d'alliages présents dans les métaux collectés. Ils sont alors capables de mélanger et d'affiner ces différents types d'aluminium, afin d'obtenir l'alliage idéal pour la réalisation de leurs différents produits.

Le point de fusion de l'aluminium est de 640 °C. Pour pouvoir être coulé, il doit être chauffé à 880 °C, température à laquelle il devient totalement liquide. Cette température peut être atteinte dans des fours rudimentaires, chauffés au charbon de bois. De tailles et de formes diverses, ceux-ci fonctionnent suivant un principe analogue.

La partie principale est formée d'une sorte de corolle faite d'un mélange d'argile et de sable de moulage comme le montre la **Figure II.2**. Cette enceinte durcit au contact du feu, mais reste néanmoins friable et doit être régulièrement réparée. Le charbon de bois est placé dans le fond du four (5) et une tuyère (2) alimentée par une soufflerie (1) apporte de l'air pour en forcer la combustion. Un canal (4) placé légèrement en contrebas permet l'évacuation des fumées, mais aussi la récupération de l'aluminium lorsque le creuset se perce accidentellement en cours de fonte. Le creuset est souvent constitué d'une cuve de compresseur de frigo ou du réservoir du système de freinage d'un camion [8]. Une fois déposé sur les braises, le fondeur y introduit des morceaux d'aluminium épais (3) (morceaux de culasse, pistons, carters, etc.) de façon à créer un bain de fusion dans lequel pourront fondre les pièces plus petites et plus légères (cannettes, aérosols, etc.). Mélangeant diverses qualités d'aluminium, l'artisan va progressivement composer l'alliage idéal à la réalisation de l'ustensile de cuisine. L'aluminium est ensuite chauffé intensivement, jusqu'à atteindre la température du coulage que le fondeur identifie à l'aspect rosé que prend le métal en fusion.



Figure II.2 : Four : aspect général et coupe transversale

IV.2. Le moulage au sable

Le moule est le dispositif dans lequel l'artisan va réaliser l'empreinte de la pièce dont il souhaite obtenir la reproduction. Les moules peuvent être réparties en deux groupes qui sont: les moules non permanents et les moules permanents (indestructibles).

IV.2.1. Les moules non permanents

Ils sont détruits après solidification du métal pour extraire la pièce fabriquée. C'est le cas des moules faits avec du sable silicoargileux par les artisans Burkinabés qui fabriquent les marmites.

IV.2.2. Les moules indestructibles ou moules permanents

Ils sont réalisés en métal et cette technique permet de reproduire un grand nombre d'exemplaires de la pièce à dupliquer sans avoir à construire un nouveau moule. Mais ce moule a un inconvénient, car il permet de produire qu'un seul et même objet contrairement au moule en sable.

La plupart des moules utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine dans le milieu sont des moules non permanents incorporant des noyaux destructibles. Les noyaux permettent de mouler les formes intérieures de ces ustensiles. Dans les ateliers de Ouagadougou, la technique utilisée est dite au « sable silico-argileux ». Elle consiste à utiliser un mélange sablo-argileux humide qui a la propriété d'épouser précisément les contours du modèle, de durcir lorsqu'il est « serré » [9] et donc de conserver parfaitement l'empreinte de l'objet. De plus, le «sable silico-argileux» est une matière réfractaire, ce qui lui permet de résister au contact du métal en fusion sans se déformer. La complexité du dispositif de moulage est liée à une caractéristique de l'objet à reproduire que l'on nomme la « dépouille » [10]. Plus l'objet « dépouille » facilement, plus le dispositif sera simple à élaborer. Afin de contenir le sable, l'artisan utilise des cadres appelés châssis (*Figure II.3*) de tailles différentes, généralement en bois et des pilons et battes en bois servant à y tasser le matériau. Les dimensions des châssis sont adaptées à la taille des marmites à fabriquer (*Tableau II.1*).

L'élaboration d'un moule requiert une grande adresse manuelle et une excellente connaissance du matériau servant au moulage. L'humidité du sable, sa teneur en argile, la façon dont il est « serré » progressivement et régulièrement autour du modèle détermine la réussite et la qualité du coulage et de l'objet à produire.

La coupe transversale du moule (*Figure II.4*) permet de mieux comprendre le principe du dispositif. On y voit notamment l'empreinte laissée par le modèle dans le sable (6) et

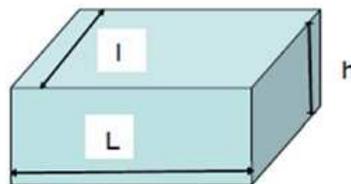
l'orifice de coulée (4) par lequel le métal liquide pénétrera dans le moule avant de remplir toute l'empreinte.

Tableau II.1 : Dimensions des châssis utilisés pour la fabrication des marmites



Figure II.3 : Exemple de châssis

Dimension des châssis L x l x h (mm)	Appellation des marmites
610 x 610 x 540	30 kg
550 x 565 x 450	20 kg
540 x 530 x 450	15 kg
450 x 440 x 325	10 kg et 7 kg
380 x 370 x 290	5 kg et 4 kg
335 x 340 x 240	3 kg
330 x 335 x 225	2 kg et 1,5 kg
230 x 240 x 200	1 kg, 0,5 kg et 0,25 kg



IV.3. Coulage et démoulage

Le coulage et le démoulage constituent la troisième étape du processus. Il s'agit d'abord de remplir l'empreinte laissée par l'objet de métal en fusion (**Figure II.4**). À l'aide de pinces de forgeron à long manche, le fondeur se saisit du creuset qui contient l'aluminium et le porte à bout de bras jusqu'au moule. Le métal liquide, dont la température avoisine alors les 850 °C, doit être versé d'une seule traite dans un entonnoir de coulée de faible section. Un assistant maintient les différentes parties du moule, afin d'éviter que la pression des gaz produite par le contact du métal avec le sable humide ne disloque le dispositif. Une parfaite maîtrise des gestes est indispensable pour garantir un bon remplissage de l'empreinte, mais aussi pour éviter les débordements, susceptibles d'entraîner de graves brûlures. Une fois le métal versé, le fondeur assure son refroidissement progressif en aspergeant le moule d'eau. Enfin, il extrait l'objet en détruisant le dispositif de moulage.

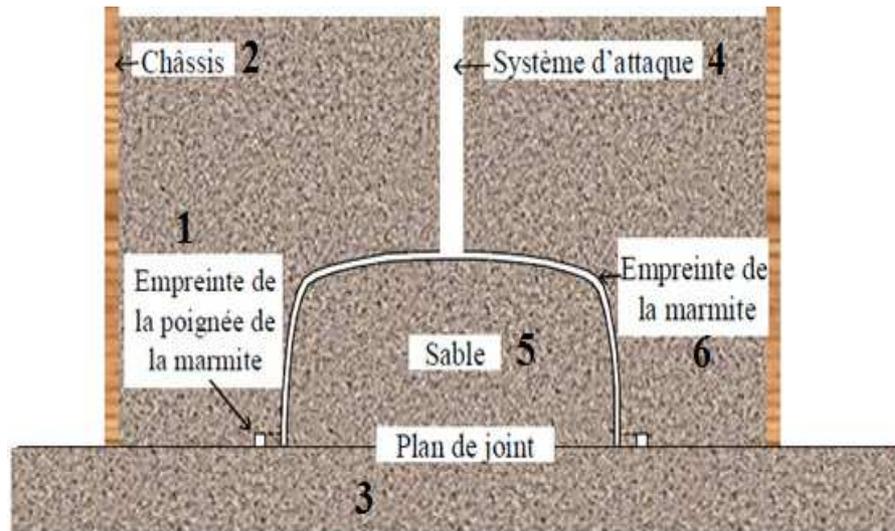


Figure II.4 : Coupe transversale du dispositif de moulage

La finition constitue la dernière étape de la production. Une fois la masselotte sciée, les excès de coulée sont ébavurés et la surface de l'objet est raclée et polie afin de la rendre lisse et d'aspect uniforme. Le degré de finition varie énormément d'un site d'observation à l'autre et peut parfois être très sommaire. Dans certains cas, on procède aussi à l'obturation de petits trous dus à des défauts de coulée. L'aluminium ne pouvant être soudé sans outillage spécialisé, il s'agit alors pour l'artisan de procéder à une forme de rivetage à l'aide d'un morceau d'aluminium souple qui sera maté dans l'orifice à obturer. Ce type de réparation doit être le plus discret possible, car il s'agit d'un défaut qui affecte la longévité de l'objet et que les acheteurs tentent d'ailleurs de repérer. Au terme de ces dernières opérations, l'objet est prêt à être commercialisé.

IV.4. Propagation technique massive et homogène

La description de la chaîne opératoire ci-dessous (*Figure II. 5 à II.7*) a permis de mettre en évidence la nature et la diversité des connaissances et habiletés requises dans l'exercice de la fonderie d'aluminium. Quels que soient les lieux d'observation, l'aspect le plus frappant est le caractère terriblement homogène des processus de fabrication. Certes, les objets produits peuvent varier quant à leur forme, leurs motifs décoratifs ou leur degré de finition. Mais la méthode mise en œuvre pour les élaborer reste invariable.

L'homogénéité de la technique apparaît donc comme une caractéristique centrale de la distribution de la fonderie d'aluminium. Il y a là un contraste flagrant avec d'autres processus techniques étudiés en Afrique, qui témoignent de variations procédurales parfois très importantes. C'est notamment le cas de la métallurgie du fer ou de la poterie [11-15]. Outre le fait que les techniques de formage de l'aluminium sont relativement limitées, cette

homogénéité technique est due à un mode de transmission des savoirs par apprentissage, où la pratique occupe une place fondamentale [16-18]. La chaîne opératoire de la mise en œuvre des ustensiles de cuisine se présente comme suite :

- ✓ la marmite n'ayant pas de « dépouille » il est nécessaire d'utiliser un modèle en deux parties qui permettra de conserver intacte l'empreinte interne (*Figure II.5*) ;
- ✓ les deux parties du modèle sont assemblées et cerclées à l'aide d'une bande métallique souple dont la longueur est adaptée à la circonférence de la marmite. La tension du cerclage est assurée par l'insertion d'un coin de bois [19];



Figure II.5 : Les deux parties du modèle

- ✓ Après avoir été placé et immobilisé au centre d'un monticule de sable meuble, l'intérieur du modèle est rempli de plusieurs couches de sable qui sont successivement compactées (serrage) à l'aide d'un pilon de bois. La dernière couche de sable est damée à l'aide d'une batte et forme une surface parfaitement plane et dure à l'ouverture du modèle ;
- ✓ L'élaboration d'un socle plan sur lequel sera construit le dispositif de moulage par « dressage » (qui consiste à donner une forme plane) à la règle (longue batte de bois) d'une couche de sable. Le sable est damé à l'aide de la batte. Le socle ainsi constitué est durci par le damage, parfaitement plan et de forme carrée. Le socle est saupoudré de sable sec de façon à créer un plan de section horizontal [20];
- ✓ le modèle est basculé, retourné et placé au centre du socle (une planchette de bois permet d'effectuer le basculement sans détruire le socle). Le cerclage est retiré et deux plaques de métal sont insérées dans les anses de la marmite (elles constitueront le plan de section verticale des 2 demi-cadres inférieurs) [21]. Les 2 demi-cadres de bois sont

humidifiés (afin de provoquer une forte adhésion du sable aux parois), placés de part et d'autre du modèle et solidarisés à l'aide d'une ligature ;

- ✓ le cadre ainsi formé est progressivement rempli de couches de sable « serrées » à l'aide d'un pilon métallique et de la batte de bois ;
- ✓ un nouveau plan de section est aménagé à l'aide d'une spatule (autour du fond du modèle) et saupoudré de sable ;
- ✓ après avoir été humecté, le cadre supérieur est posé, rempli de couches de sable qui sont successivement serrées au pilon. Un dôme de sable est constitué au-dessus du fond du modèle et damé à l'aide de la batte ;
- ✓ une petite trémie est creusée au sommet du dôme. À l'aide d'un tube métallique (utilisé comme « emporte-pièce ») enfoncé jusqu'au contact du modèle, on extrait une carotte de sable dégageant ainsi le conduit de coulée ;
- ✓ à la base du cadre supérieur et sur deux faces opposées, le sable est lissé à l'aide d'une spatule et recouvert d'une fine couche de talc. Le sable talqué est ensuite « marqué » dans le prolongement de rainures préexistantes sur le cadre et ceci afin de relever le positionnement exact du cadre supérieur ;
- ✓ le cadre supérieur est déposé. Les imperfections sont corrigées à l'aide d'une cupule métallique. L'empreinte est ensuite talquée ;
- ✓ les ligatures du cadre inférieur sont défaites. Une séparation du plan de joint vertical du cadre inférieur est obtenue en faisant pivoter légèrement une lame métallique entre les deux parties du modèle. Un des demi-cadres inférieurs est déposé. Le « demi-modèle » est extrait après avoir été percuté légèrement afin de favoriser son décollage. Des corrections sont apportées à l'empreinte (principalement au niveau des anses). L'empreinte est talquée ;
- ✓ les mêmes opérations sont réalisées pour l'autre cadre inférieur. Les plaques métalliques formant le plan de section vertical sont retirées. Les petits défauts de l'empreinte sont corrigés à l'aide d'une cupule métallique. L'empreinte est ensuite abondamment talquée [22,23] ;
- ✓ la première moitié du cadre inférieur est remise en place. Le positionnement de ce cadre est déterminant. Il faut en effet s'assurer que le même espace est observé partout entre l'empreinte interne et l'empreinte externe du modèle. Tout défaut de positionnement entraîne lors du coulage, une mauvaise répartition du métal en fusion

dans l'espace de l'empreinte avec comme corollaire l'apparition de trous dans l'objet produit ;

- ✓ la deuxième partie du cadre inférieur est replacée et doit être parfaitement ajustée à la première (les remarques sont identiques à l'opération précédente concernant la précision du positionnement) ;
- ✓ le cadre supérieur est reposé et ajusté grâce aux marques réalisées préalablement. L'orifice de coulée est ensuite recouvert d'un couvercle afin d'éviter toute introduction de sable ou de débris dans l'empreinte du moule. Du sable est ensuite amassé le long des deux (02) parois du cadre inférieur parallèle au plan de section vertical afin de consolider le dispositif de moulage ;
- ✓ le métal liquide est versé dans le moule à l'aide d'un creuset. Un assistant maintient le dispositif de moulage à l'aide de pièces de bois afin que celui-ci ne se disloque pas sous la poussée des gaz provoqués par la rencontre du métal en fusion et du sable légèrement humide ;
- ✓ une fois le métal solidifié et refroidi, on procède à la destruction du moule et à l'extraction de la marmite [24, 25] ;
- ✓ la marmite est débarrassée de sa masselotte (excroissance laissée par l'orifice de remplissage) par sciage et ébavurée par limage (**figure II.6**). Les surfaces internes et externes sont, selon les cas limées, raclées ou encore polies à l'aide d'une brosse métallique ou de paille de fer. Après correction des légers défauts par matage, l'objet est prêt à être commercialisé [26, 27].



Figure II.6 : Finition

Avant de passer à l'étude de la qualité des produits finis qui constitue le cœur de notre étude, nous allons rapidement faire une analyse critique sur l'ensemble des paramètres techniques qui influent sur la qualité des produits moulés, depuis le procédé jusqu'à l'élaboration de l'alliage en passant par la qualité du sable utilisé et en particulier son vieillissement.

V. Analyse des paramètres techniques

Dans cette analyse, nous ferons une étude sur l'ensemble des paramètres techniques qui influent sur la qualité des produits moulés depuis le procédé jusqu'à l'élaboration de l'alliage en passant par la qualité du sable utilisé et en particulier son vieillissement.

V.1. Procédé de moulage

La technique du moulage au sable pratiquée par les fondeurs du Burkina Faso est très classique. Elle est remarquablement bien utilisée et mise en œuvre bien qu'elle n'ait pas bénéficié des progrès et des connaissances accumulées depuis longtemps par les sociétés industrialisées faute de moyens financiers. Ceci est certainement le fruit d'une longue expérience optimisée au fil du temps sur une gamme donnée de produits. Pour évaluer le degré de performance de la technique mise au point par les artisans fondeurs Burkinabés, nous pouvons nous référer à un critère significatif relatif à l'épaisseur minimale des parois des pièces élaborées par fonderie.

Fabriquer des pièces présentant de faibles épaisseurs par la fonderie est un exercice délicat lorsque la seule énergie disponible pour remplir le moule tire son origine de la gravité. Ainsi, lorsque l'épaisseur de paroi est trop faible, le moule ne se remplit pas correctement. L'abaque de Roinet [8] (*Figure II.7*) permet d'évaluer cette épaisseur minimale en fonction d'un paramètre de forme (D) calculé à partir des dimensions de l'objet à réaliser. Par exemple, pour une marmite de masse 1kg (210 x 120 x 4 mm d'épaisseur), le paramètre d'encombrement D est d'environ 337 cm alors que l'épaisseur selon l'abaque pour un alliage de type Al-Si₁₃ est d'environ 4,7 mm et celle réellement mesurée sur la marmite est de 4 mm.

D'une manière générale, les épaisseurs mesurées sur les marmites sont inférieures à celles extraites de l'abaque (voir *Tableau II.2*).

Tableau II.2 : Comparaison entre épaisseurs de parois mesurées sur les marmites et prévues par l'abaque de Roinet.

Contenance marmite	1 kg	1,5 kg	2 kg	3 kg
Épaisseur réelle (mm)	4	4	4	5
Épaisseur abaque (mm)	4,6	5,5	5,5	5,8

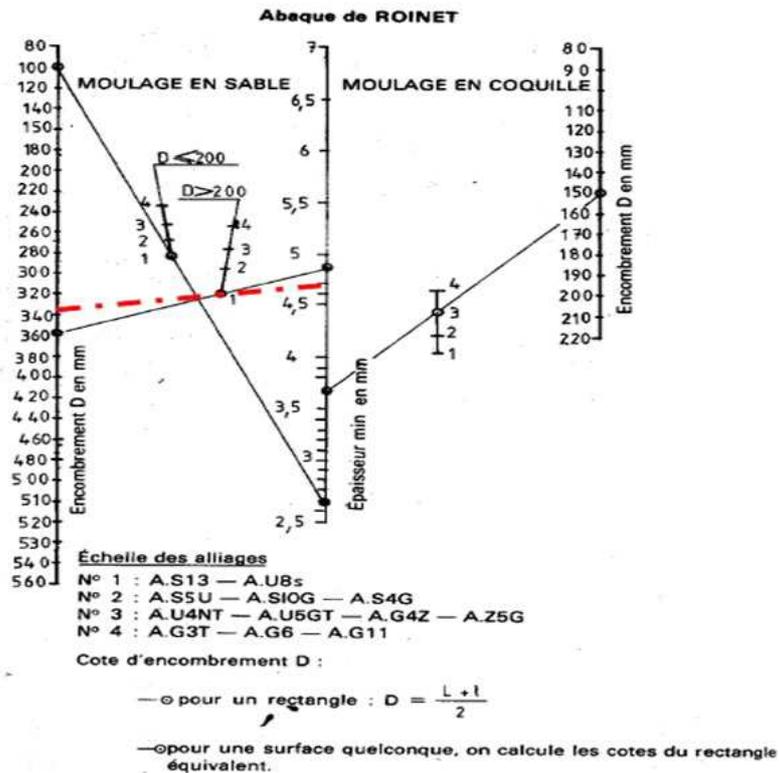


Figure II.7 : Abaque de Roinet

Les symboles A, U, S, G, T et Z sont des désignations métallurgiques, utilisées traditionnellement en fonderie et définis par l'ancienne norme française NF A 02-004.

Nous pouvons en conclure que du point de vue de l'épaisseur, la méthode a très bien été optimisée par les artisans burkinabés. Nous pouvons évoquer cependant, la qualité métallurgique du métal élaboré, point sur lequel nous allons porter notre attention.

V.2. Sable de fonderie

Les sables utilisés en fonderie pour la fabrication des moules ont des propriétés spécifiques permettant de garantir la qualité des objets fabriqués [8 ; 24, 26]. Cette qualité est tout particulièrement relative à :

- La réfractarité ;
- La résistance au choc thermique ;
- La dilatation thermique ;
- La cohésion ;
- La plasticité ;
- La perméabilité ;
- La granulométrie ;
- l'aptitude au recyclage.

En effet, le moule doit reproduire le plus fidèlement possible la forme et les détails du modèle, il ne doit pas se détériorer ou réagir au contact du métal en fusion, il doit être perméable aux gaz, pour ne citer que ces principales fonctionnalités.

Pour assurer la cohésion du moule, les grains de sable (chromite, zircon, silice, etc.) de diamètres convenables (0,1 mm à 1 mm suivant l'état de surface voulu sur la pièce finale) doivent être liés les uns aux autres. Ces liants peuvent être organiques (huile de lin, amidon, sucre, etc.), synthétiques (urée, formol, résines) ou naturels (argile) [8, 26]. Au Burkina Faso, le matériau de moulage utilisé par les artisans fondeurs est le sable naturel silico-argileux.

V.3. Fusion et coulée du métal

La fusion de la charge et la coulée du métal liquide sont des étapes importantes de la fabrication des pièces de fonderie. C'est en effet à ce niveau que la qualité des alliages et celle de la pièce finie se préparent. L'aluminium et ses alliages ont certes des températures de fusion assez basses comparées à celles d'autres matériaux tels que les aciers ou les alliages de cuivre que l'artisan moule aussi, mais leur principal défaut dans cette utilisation est leur grande affinité pour l'oxygène à l'état solide, mais aussi à l'état liquide. C'est la raison pour laquelle l'aluminium et ses alliages se recouvrent spontanément d'une couche d'alumine à l'état solide (dès la température ambiante) comme à l'état liquide et absorbent d'autres gaz tels que l'hydrogène à l'état liquide qui forment au moment de la solidification de petites bulles dans le métal appelées pores. L'alumine formée à ce stade constitue une perte en métal, car il est impossible de la traiter de manière artisanale pour en extraire de nouveau de l'aluminium. Elle constitue une scorie qui flotte à la surface du bain et qu'il faut éliminer par l'opération de « décrassage » que les artisans exécutent avec des écumoirs en ajoutant quelquefois du chlorure de sodium (NaCl). Les scories (résidus) retiennent aussi de l'aluminium liquide qui, même s'il est en partie récupéré artisanalement, contribue à la diminution du rendement de l'opération de fusion. La quantité de scories formées est fonction de la température d'élaboration de l'alliage et de la durée du séjour du bain liquide à cette température. Dans ces conditions, pour perdre le moins de métal possible, la fusion doit être la plus rapide possible et à la température la plus basse possible, compatible avec les conditions de coulée. Pour limiter le contact du bain de métal liquide avec l'air, il serait logique aussi d'utiliser un creuset à faible ouverture. Lorsqu'on examine le processus mis en œuvre par les fondeurs Burkinabés, on s'aperçoit que la fusion est assez longue (30 min à 1 heure suivant la charge) et la forme des creusets utilisés n'est pas idéale, car ils offrent au métal en fusion une grande surface d'échange avec l'air ambiant. Écourter la phase de fusion des déchets métalliques

nécessiterait l'utilisation d'un combustible fortement calorifique autre que le charbon de bois (gaz, fuel, huile de vidange, etc.), une solution qui n'est pas encore à la portée des artisans. Si ces derniers conservent leur système de chauffage, il leur faudrait au moins limiter les pertes thermiques. Une amélioration pourrait être apportée en couvrant le creuset de façon efficace pendant la fusion et en compactant les déchets d'aluminium avant de les introduire dans le creuset. Réduire l'ouverture des creusets paraît difficile à réaliser. En effet, les fondeurs se servent d'une louche pour puiser le métal liquide à couler dans le moule. Si le col du creuset est resserré, la louche devient inutilisable. Il faut alors manipuler les creusets pour verser le métal liquide dans le moule. La tôle de fûts avec laquelle ils sont fabriqués (2 à 3/10 d'épaisseur (mm)) ne résiste pas mécaniquement aux sollicitations engendrées par cette manipulation. La fabrication d'un creuset en tôle épaisse s'impose. Il faudrait alors faire appel à la fabrication mécano soudée en partant de tronçons de tubes d'acier de gros diamètres sur lesquels on viendrait rapporter, par soudage à l'arc, un fond circulaire. Des anneaux soudés près de l'ouverture permettraient la manipulation à l'aide de pinces. La maîtrise de la température de coulée est aussi un facteur à prendre en compte dans la chaîne de la qualité des marmites. La viscosité de l'alliage liquide est fonction de la température [27, 28]. Plus l'alliage est fluide, meilleure est sa coulabilité, d'où une meilleure aptitude à remplir le moule et à épouser les reliefs de celui-ci.

La fusion est réalisée dans un four creusé dans le sol sur une profondeur moyenne de 30 à 50 cm, aménagé pour recevoir le creuset (*Figure II.8*).

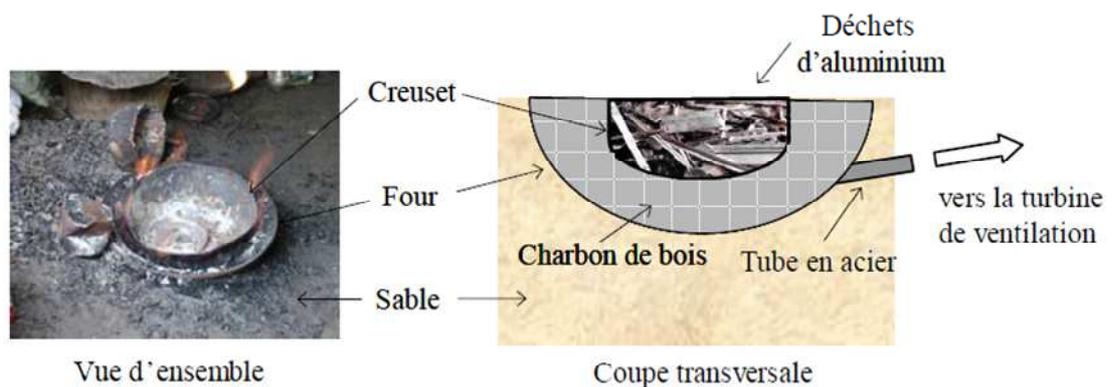


Figure II.8 : Four artisanal

Son diamètre au niveau du sol est compris entre 50 et 70 cm ; il est ventilé grâce à un tube d'acier qui débouche sous le creuset. L'autre extrémité de ce tube est reliée à une turbine actionnée manuellement (*Figure II.9*), chargée de propulser l'air nécessaire pour activer la combustion du charbon de bois.



Vue de face



Vue de profil



Vue de la manivelle

Figure II.9 : Turbine de ventilation du Four artisanal

V.4. Élaboration des alliages

Le fondeur opère des mélanges entre déchets de natures différentes dans le but d'élaborer des alliages avec une bonne coulabilité qui donneront des objets dont nous rappelons ici les principales qualités : résister au feu, résister mécaniquement et être durable. Sur le plan technique, cela signifie être capable d'élaborer des alliages à bas point de fusion ayant un intervalle de solidification limité [28]. Il est donc recherché un comportement voisin de celui du corps pur vis-à-vis de la solidification. En effet, la solidification à température constante ou sur un intervalle étroit permet un meilleur remplissage du moule. Or les alliages d'aluminium ayant ces propriétés sont des alliages eutectiques qui contiennent environ 13 % de silicium en masse (**Figure II.10**). L'automobile, principale source d'approvisionnement des déchets utilise une grande quantité de ces alliages. Nous pouvons donc prévoir dès maintenant que le silicium sera presque systématiquement présent dans les marmites et autres ustensiles de cuisine de fabrication artisanale du Burkina Faso, en plus des autres éléments présents dans les alliages industriels, de même que les éléments introduits involontairement par l'utilisation de déchets issus de pièces composites (plastiques, peintures, traitements de surface, inclusions de fer, de cuivre, etc.) ou volontairement comme les sacs plastiques ajoutés par une minorité d'artisans.

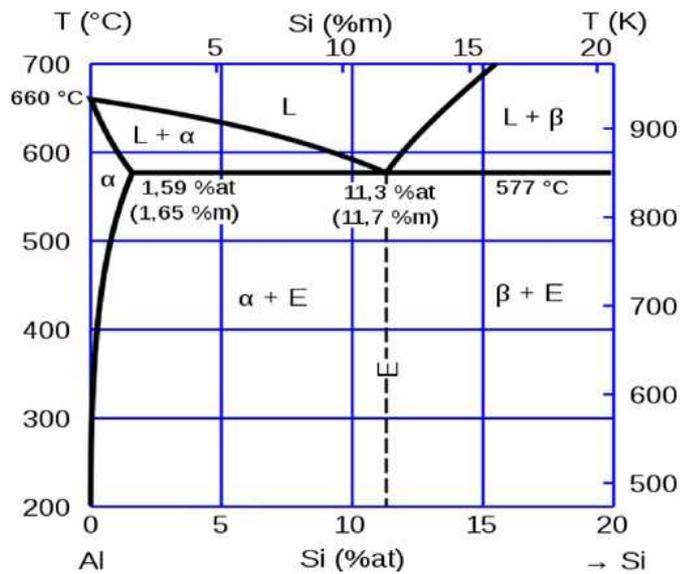


Figure II.10 : Diagramme de phase Al-Si

Le diagramme de phase est une source de renseignements sur un métal ou un alliage. Il s'agit d'une représentation des lignes de transformation (température en fonction du pourcentage d'élément), qui permet de connaître les quantités et d'analyser les phases en présence et les températures de changement de phase. Cependant, le diagramme de phase n'est valable que pour des conditions proches de l'équilibre (refroidissement ou chauffage suffisamment lent) [30-34]. Les diagrammes aluminium-silicium (**Figure II.10 et Figure II.11**), sont relativement simples: ils comportent un point eutectique (577 C, 11,7% de silicium en masse) et deux phases solides distinctes α (silicium en solution dans l'aluminium) et silicium primaire.

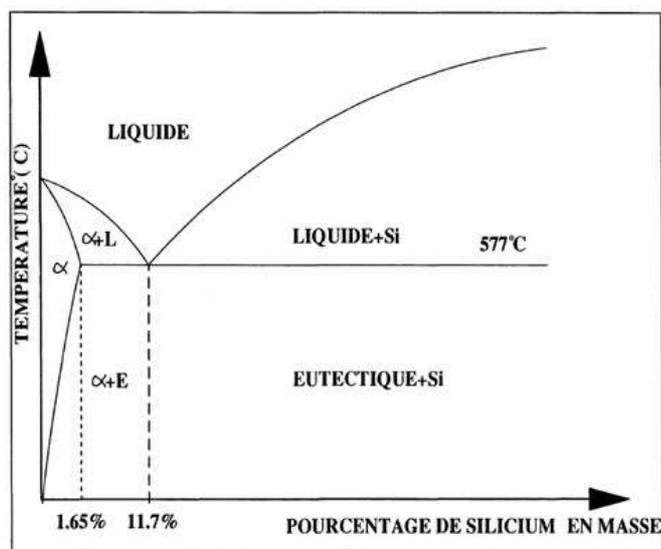


Figure II.11: Diagramme schématique aluminium/silicium

VI. 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% de plus pour l'acier, le cuivre et le plomb. Ce résultat est surprenant parce que le recyclage de l'aluminium est continu et n'utilise qu'une très faible consommation d'énergie.

Le recyclage se fait exclusivement par fusion et l'application de lois fondamentales de la chimie qui 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 artisanale 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 successivement de :
 - l'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 ;
 - l'étape à chaud, jusqu'à environ 400°C qui élimine les matières organiques (huiles, graisses, vernis, peintures...) ;
 - l'étape de la fusion, qui est réalisée entre 658 °C et 800 °C généralement dans un four électrique.
 - puis l'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 résistance à la corrosion aqueuse car elle accroît la réactivité au niveau des joints. Les creux peuvent être le siège de corrosion par différence de concentration. D'autre part, 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 entraîne souvent un remplissage incomplet du moule.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Barralis J, Mader G, 1995. Précis de métallurgie : Elaboration structures - propriétés et Normalisation, AFNOR NATHAN.
- [2] Communication de la commission européenne au conseil et au parlement européen du 18 septembre 1989 sur la stratégie communautaire en matière de gestion des déchets.
- [3] Loi n° 92-646 du 13 juillet 1992, titre premier, Article 1, (I-3), paris.
- [4] Herbulot F, 2001. Dans Techniques de l'Ingénieur Traité de Matériaux métalliques récupération et recyclage de l'aluminium, stratégie, paris.
- [5] Mc Donough W, Braungart M, 2002. Remaking the way we make things, north Point Press, USA.
- [6] Jean-Luc Goudet, Découverte du feu, 2008, Futura-Sciences (<http://fr.wikipedia.org/wiki/Feu> consulté le 4 février 2009).
- [7] www.cfdm.qc.ca/historique, consulté le 29 Avril 2014.
- [8] Facy G, 1983. Pompidou M, Précis de fonderie, méthodologie, production et Normalisation, AFNOR.
- [9] Youssouf A, Rapport sur les fondeurs en grande Comores, 1996, Comores
- [10] Chevalley I, 2004. Problème des déchets aux îles de Comores, Comores.
- [11] Célis Georges, 1991. Les Fonderies africaines du fer, un grand métier disparu. Frankfurt, Museum für Völkerkunde.
- [12] Gallay Alain, Eric Huysecom, Anne Mayor, 1998. Peuples et céramiques du Delta intérieur du Niger (Mali) : un bilan de cinq années de mission (1988-1993). Mainz, Verlag Philipp von Zabern (Terra Archaeologica 3).
- [13] Gosselain Olivier P, 2000. Materializing identities: an African perspective, *J. of Archaeological Method and Theory*, **7 (3)**: 187-217.
- [14] Gosselain Olivier P, 2008. « Mother Bella was not a Bella. Inherited and transformed traditions in Southwestern Niger », in Miriam Stark, Brenda Bowser & Lee Horne (eds), *Cultural transmission and material culture: breaking down boundaries*. Tucson, the University of Arizona Press, 150-177.
- [15] Kopitoff Igor, 1986. The Cultural Biography of Things: Commodization as Process, in Arjun Appadurai (ed.) *the Social Life of Things. Commodities in Cultural Perspective*. Cambridge, Cambridge University Press, pp.64 – 91.
- [16] MacEachern Scott, 1998. Scale Style, and Cultural Variation: Technological Traditions in the Northern Mandara Mountains, in M. Stark (ed.), *the Archaeology of Social Boundaries*. Washington DC, Smithsonian Institution Press, 107-131.

- [17] Agier M, *Étrangers*, 1981. Logeurs et patrons. L'improvisation sociale chez les commerçants soudanais de Lomé, *Cahiers d'Études Africaines*, **21 (81)** : 251-265, Lomé.
- [18] Damon J, John O I, 2003. L'Afrique de l'Ouest dans la compétition mondiale - Quels atouts possibles ?, Karthala, Paris.
- [19] Morice A, 1982. Les Forgerons de Kaolak : travail non salarié et déploiement d'une caste au Sénégal. Thèse de 3e cycle, Paris.
- [20] Nerrinck A, 2006. Métallurgie de récupération en milieu urbain. Diffusion d'un savoir technique. Mémoire de licence, thèse Université Libre de Bruxelles (Histoire de l'Art et Archéologie).
- [21] Tamari Tal, 1991. « The Development of Caste System in West Africa », *Journal of African History*, **32 (2)**:221-250.
- [22] Ramdé TAMBI, 2009. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites, Thèse Université de Ouagadougou, Burkina Faso.
- [23] Bayili P, 2006. Recyclage des déchets solides à Fada N'Gourma, Burkina Faso.
- [24] Ndiaye MB, 2006. Le recyclage de métaux d'origine industrielle au Sénégal, thèse école centrale de Lyon, Paris.
- [25] Ndiaye MB, Bec S, Coquillet B, Cissé IK, 2013. Analysis of the Behavior of Local Cooking Utensils in Tap Water, Salt Tap Water and Vegetable Oil According to the Temperature, 2008 in press of sénégal, *Open Journal of Metal*, **3** : 80-85.
- [26] Martinelli, Bruno, 1993. « Fonderies ouest africaines : classement comparatif et tendances », *Techniques & Culture*, **21** : 25-41.
- [27] Martinelli Bruno, 1996. Sous le regard de l'apprenti : paliers de savoirs et d'insertion chez les forgerons moose du Yatenga – Burkina Faso, *Techniques & Culture*, **28** : 9-47.
- [28] Jasson P, 1989. *Techniques de l'Ingénieur Traité de métallurgie, Sables et matériaux de moulage de fonderie*, France.
- [29] Vagel C, 2005. *Techniques de l'Ingénieur, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages*, Paris.
- [30] Rothwell E, 1962. A precise determination of viscosity of liquid tin, lead, bismuth and aluminium by absolute method, *Journal of Institute of Metals* **90** p.389.
- [31] Perrier JJ, 2003. *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Matériaux métalliques, Fusion des alliages d'aluminium*, Paris.
- [32] Jean E, 1984. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, Hatch (éditeur), ASM, Ohio, U.S.A.

[33] Lave J, Etienne W, 1991. *Situated Learning: Legitimate Peripheral Participation*. Cambridge – New York, Cambridge University Press.

[34] MacEachern S, 1998. *Scale, Style, and Cultural Variation: Technological Traditions in the northern Mandara Mountains*”, in M. Stark (ed.), *The Archaeology of Social Boundaries*. Washington D.C., Smithsonian Institution Press: 107-131.

**CHAPITRE III :
CARACTÉRISATIONS
PHYSICO – CHIMIQUE ET
COMPORTEMENT À LA
CORROSION EN MILIEUX
CULINAIRES.**

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION PHYSICO – CHIMIQUE DES USTENSILES DE CUISINE (MARMITES ARTISANALES) FABRIQUÉS AU BURKINA FASO

Introduction

Dans ce chapitre seront d’abord présentés les différents alliages que nous allons étudier et leurs compositions. Nous allons ensuite décrire les techniques d’analyses utilisées pour la caractérisation des échantillons telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Optique (MO), Torche à Plasma Inductive (ICP), la fluorescence de Rayons X (XRF). L’objectif de cette partie d’étude étant de déterminer la qualité de fabrication des ustensiles de cuisine artisanale, nous étudierons leur résistance à la corrosion en milieu alimentaire dans le chapitre IV et nous ferons une comparaison avec les produits industriels soumis à des normes de fabrication.

Étude bibliographique

Dans les pays industrialisés et à haut niveau de consommation, des lois strictes réglementent l’utilisation des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Au Burkina Faso, aucune législation nationale n’existe concernant les récipients ou emballages métalliques ou plastiques. Dans de pareils cas, L’Agence Burkinabé de Normalisation, de la Métrologie et de la Qualité (ABNORM) se réfère aux Normes françaises correspondantes.

II.1. Contexte réglementaire européen

Les lois françaises sur l’alimentarité des matériaux et des alliages d’aluminium en particulier sont relativement récentes puisque la première d’entre elles a vu le jour le 27 aout 1987 et a été signée par le ministre de l’Agriculture de l’époque, Monsieur François Guillaume (annexe I). Ce texte fixe les limites des compositions chimiques des alliages d’aluminium admises pour la fabrication d’objets amenés à rentrer en contact avec les aliments. Plusieurs normes se sont ensuite inspirées de cet arrêté ministériel parmi lesquelles la norme 601 de juillet 2004 dont les teneurs maximales admises pour les alliages d’aluminium figurent sur le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Teneurs maximales admises pour les alliages d’aluminium en contact avec des aliments d’après la norme française NF EN 601 de juillet 2004

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Sb	Sn	Sr	Zr	Ti	Autres	Al
%masse maximum	13,5	2	0,6	4	11	0,35	3	0,25	0,4	0,1	0,2	0,3	0,3	$\Sigma < 0,15$	reste

Compte tenu des progrès énormes réalisés dans le domaine de l'emballage et du conditionnement alimentaire depuis cette date, liés au traitement des surfaces (revêtements polymères notamment), cette réglementation (loi du 27 août 1987) s'est enrichie de nouveaux tests à la fois plus spécifiques, mais aussi plus contraignants. Apparaît alors clairement la notion de toxicité des alliages liée à celle de « transfert ». Il s'agit précisément du transfert des éléments contenus dans l'alliage ou le revêtement de surface, libérés sous l'effet d'une corrosion ou d'une diffusion chimique, processus activé thermiquement, dans l'aliment avec lequel il est mis en contact. Ce transfert, encore appelé « migration », est évalué par la quantité d'éléments contenue dans le milieu alimentaire. Afin d'évaluer ces transferts, les normes préconisent de mettre en contact des échantillons du matériau à tester avec des simulants alimentaires (par exemple l'éthanol pour simuler les aliments alcoolisés) dans des conditions de température précises et pendant des temps donnés[1-2]. Les éléments contenus dans l'alliage et susceptibles de passer dans le simulant sont ensuite analysés. À l'issue de ces tests, compte tenu des doses admissibles des éléments détectés par l'analyse, le produit est validé ou non. Dans la pratique, ces tests avec des simulants alimentaires sont destinés à déterminer la durée de conservation des aliments dans leurs emballages qui n'entraînent pas un risque de contamination.

Pour les alliages d'aluminium non revêtus, ce qui est le cas des ustensiles de cuisine fabriqués artisanalement au Burkina Faso, la réglementation actuelle (NF EN 601 de juillet 2004) retient essentiellement le respect de la composition chimique des alliages figurant dans la loi du 27 août 1987. Aucun test d'alimentarité n'est prévu.

II.2. Le transfert de matière des ustensiles en aluminium

Peu d'études scientifiques ont été réalisées dans le domaine du transfert de matière de l'aluminium lors des contacts avec des aliments. Les travaux portent en général sur l'action de liquides simulateurs à la place d'aliments réels. Cependant, quelques études menées sur des aliments réels ont montré l'influence de la température et de la durée d'interaction sur la migration de l'aluminium dans les denrées alimentaires. Ainsi Gramiccioni et al. [3] en 1987 ont montré qu'avec 3% d'acide acétique, la migration de l'aluminium après 24 heures était approximativement 10 fois supérieure à 40°C qu'à 5°C. Parmi les autres résultats publiés, Pennington et Jones [4] mesurent qu'une cuisson entreprise dans un récipient en aluminium augmente de moins de 1 mg/kg la teneur en aluminium de la moitié des aliments et de moins de 10 mg/kg celle de 80 % des aliments analysés. Mei et Yao [5] vont plus loin en publiant, en 1993, que l'eau du réseau publique portée à ébullition durant 10 ou 15 minutes dans une

casserole en aluminium peut engendrer une migration du métal jusqu'à 1,5 mg/l, selon le degré d'acidité de l'eau et la composition chimique des ustensiles en aluminium. Ces mesures ont été confirmées par Müller et al. [6] en 1993, Nagy et Jobst [7] en 1994 et Grammicioni et al. [8] en 1996. Cependant, une étude précédente sur le sujet par Liukkonen-Lilja et Piepponen [9] en 1992, faisait état de valeurs pouvant atteindre 5 mg/l. Toutes ces études confirment ce qu'avait déjà trouvé Hugues [10] en 1992 à savoir que les aliments qui absorbent la plus grande quantité d'aluminium provenant des récipients sont les aliments acides tels que les tomates, le chou, la rhubarbe et de nombreuses baies. Cependant, les éléments alcalins ayant subi une forte adjonction de sel, assimilent encore plus l'aluminium. Nous retiendrons de cet ensemble de résultats que la corrosion des alliages d'aluminium par les aliments est un phénomène très complexe intégrant de nombreux aspects (qualité, nature des aliments, mode de chauffage, forme et dimension des récipients, etc.) que M. P. Schmidt et S. Carisey, des experts du CETIM ont énumérés dans une note interne de l'actuelle société ALCAN [11]. La synthèse de ces différentes études nous amène à définir nous-mêmes un protocole opératoire qui sera exposé plus loin et que nous respecterons tout le long de notre étude du comportement des alliages élaborés par fonderie artisanale. Un échantillon d'origine industrielle respectant la norme sur l'alimentarité sera comparé aux alliages de fabrication artisanale.

Parallèlement au problème de transfert situé à l'interface entre le matériau et le milieu environnant se pose celui de la toxicité des éléments transférés dans le corps humain. Ce problème relève d'études toxicologiques qui n'entrent pas dans le champ de nos investigations, mais auxquelles nous référerons pour étayer la discussion des résultats expérimentaux.

Alliages

III.1. Alliages étudiés

Dans ce travail nous avons utilisé quatre types d'échantillons d'alliages d'aluminium coulés en forme rondelle.

III.2. Préparation des échantillons

Pour l'étude métallographique, l'observation au Microscope optique ou électronique nécessite une bonne préparation de la surface. Les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ensuite une attaque chimique.

III.2.1. Polissage des échantillons

Les échantillons à analyser par Spectrométrie de fluorescence X (XRF), Microscopie Optique (MO), Microscope Electronique à Balayage (MEB), Diffraction des Rayons X (DRX) ont été polis mécaniquement d'abord à l'aide des papiers abrasifs en carbure de silicium par ordre de granulométrie décroissante (de 300 à 4000), puis à la pâte diamantée (de 6 μm à 1 μm) à l'aide d'une polisseuse mécanique (*Figure III.1*), sur drap pour l'obtention d'une surface propre exempt de défauts. Après ces différents polissages, pour éviter les incrustations présentes dans les surfaces des échantillons, ils ont subi un lavage à l'eau milli-Q un rinçage à l'acétone, au diéthylerther puis aux ultrasons, dans de l'éther de pétrole. Cette dernière opération permet d'éliminer les incrustations ou impuretés encore présentes dans l'échantillon ; ils sont ensuite séchés à l'air comprimé. Enfin, les échantillons subissent une rotation de $\pi/2$ afin d'éliminer les rayures produites par le papier abrasif précédent.



Figure III.1 : Polisseuse à disque (MECAPOL P251).

III.2.2. Attaque chimique

L'observation des échantillons en Microscope Optique ou Electronique nécessite une attaque chimique avec différents réactifs. Cette attaque chimique de la surface polie vise un double objectif :

- ✓ éliminer la double couche superficielle d'oxyde d'aluminium ;
- ✓ révéler la structure de l'alliage en éliminant la couche superficielle écrouée par polissage mécanique.

En effet, pour cette attaque, on utilise un réactif de Flick dont la composition est de l'acide fluorhydrique – eau milli-Q dans le rapport (5 : 95) en volume.

On dépose une goutte de la solution sur une partie de la surface pendant 30s. Le réactif de Flick a pour rôle d'attaquer la limite des grains pour la plupart des types d'aluminium et d'alliages.

IV.Étude de la qualité métallurgique des alliages artisanaux

IV.1. Protocole expérimental

IV.1.1. Les échantillons

IV.1.2. Alliages issus du recyclage

Les déchets d'aluminium valorisés au Burkina Faso (Ouagadougou) sont issus de milieux divers et variés que les fondeurs classent en alliages « durs », « mous » et « normaux ». Compte tenu de l'absence de règles préétablies pour la confection de la charge de fusion et de la diversité des déchets d'aluminium, chaque alliage est unique. Pour couvrir un éventail assez large et représentatif de la qualité des alliages élaborés par les fondeurs, nous avons récolté, sur une période de plus d'un an, 73 échantillons (18 en moyenne pour chaque localité) prélevés sur des marmites déjà prêtes ou au moment de la coulée chez différents artisans dans les quatre (04) localités de Ouagadougou. Pour avoir un point de comparaison avec des alliages artisanaux, nous avons prélevé un échantillon d'aluminium d'origine européenne. Lors de la présentation des résultats des expériences que nous avons menées, cet échantillon d'origine européenne sera dénommé «*témoin*».

IV.1.3. Tests et analyses

Dans notre étude, l'évaluation de la qualité des produits issus de la transformation des déchets d'aluminium porte sur 3 aspects : la microstructure des alliages, la composition chimique et la Diffraction des Rayons X.

IV.1.3.1. Microstructure des alliages

L'analyse et l'identification des composants de la microstructure nous ont permis de préciser la distribution des éléments présents dans les différentes phases du matériau. C'est un aspect important du problème de l'alimentarité que nous allons essayer par la suite de lier aux phénomènes de corrosion. La connaissance de la structure métallurgique des matériaux étudiés est un point essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Dans ce but, des observations d'ensemble de la microstructure ont été réalisées à la Microscopie Optique (MO) et à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse EDAX, sur des coupes polies à la silice colloïdale et attaquées avec un réactif de Flick composé d'acide fluorhydrique - eau milli-Q dans le rapport (5 : 95) en volume [12].

- **IV.1.3.1.1. Microscopie Optique (MO)**

Les observations à la microscopie optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure des échantillons d'aluminium et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à la surface des échantillons après une attaque chimique. Ces observations ont été réalisées (au Laboratoire de Géologie de l'Université de Ouagadougou et au service Matières et matériaux groupe chimie industrielle de l'Université Libre de Bruxelles) à l'aide d'un microscope de marque ZEISS JENAPOL équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand nombre de photos des différentes microstructures à différents grossissements. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'image Motic Images Plus 2.0 M.L

- **IV.1.3.1.2. Microscopie électronique à Balayage (MEB)**

Le fonctionnement du Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- ✓ réémission d'électrons (électrons secondaires, électrons retro – diffusés, électrons Auger) et de photons ;
- ✓ absorption d'électrons ;
- ✓ courants induits ;
- ✓ potentiels électriques ;
- ✓ élévation de température locale ;
- ✓ vibration du réseau.

Par rapport au microscope optique, le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sert essentiellement à analyser la surface topographique d'un échantillon étudié sous vide. Le microscope utilisé dans notre travail est de marque Philips du type JEOL modèle JSM 6100 du service Matières et Matériaux (groupe Chimie industrielle) de l'Université Libre de Bruxelles couplé avec un analyseur EDAX 9100 et permettant la prise de photo instantanée. Ce microscope possède une gamme de grossissement qui s'étend de 10 à 100 000 avec une résolution entre 4 et 10 nm.

La réalisation d'une analyse chimique par le mode EDAX permet un enregistrement de photons X individuels émis par l'objet sous l'impact du faisceau électronique primaire. L'énergie $h\nu$ de chacun d'eux est mesurée et est révélatrice de la présence d'un élément selon la relation : $\Delta E = h\nu$. Les électrons secondaires donnent une image de la topographie de la surface, tandis que les électrons rétrodiffusés, plus profonds, révèlent la chimie du matériau.

La microanalyse EDAX (dispersive d'énergie des Rayons X caractéristiques émis par le matériau sous l'impact du faisceau électronique du MEB) précisera ensuite :

- ✓ la composition chimique globale de l'échantillon intégrée sur une surface d'environ 1 mm²;
- ✓ la composition localisée dans chacune des phases détectées par le MEB.
- ✓ l'analyse se fera suivant la procédure suivante :
- ✓ en électrons secondaires, qui montrent une image topographique de la surface ;
- ✓ en électrons rétrodiffusés, qui montre une image de composition contrastée des différentes phases en présence ;
- ✓ par analyse EDAX, on déterminera, d'une part, la composition semi quantitative et d'autre part, la composition des principales phases détectées.

IV.1.3.2. Composition chimique des alliages

C'est le seul critère qui nous permet de situer nos échantillons par rapport à la réglementation. Pour une analyse de la microstructure des différents échantillons, il convient dans un premier temps de les analyser semi-quantitativement par fluorescence X et par Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES), afin de déterminer les éléments effectivement présents ainsi que leur teneur approximative.

• IV.1.3.2.1. Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

La Spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique également élémentaire utilisant une propriété physique de la matière qu'est la fluorescence de rayons X. Ainsi lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X : c'est la fluorescence X ou émission secondaire de rayon X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de la composition de l'échantillon. Ainsi, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments de l'échantillon analysé. L'appareil utilisé est un spectromètre dispersif en énergie de type SRS 3000 Bruker. La source du rayonnement X (source de Be) est obtenue à l'aide d'une anti-cathode de Rhodium. Le cristal analyseur est de type << OVO 55 >> et convient pour les éléments lourds tels que l'azote (N). La surface

analysée est de 8 mm². Les spectres obtenus sont analysés à l'aide du logiciel SPECTRA PLUS, en supposant que les éléments sont présents sous forme d'oxydes. Une concentration en un composé inférieure à 0,01% n'est pas prise en compte, l'analyse étant réalisée de manière semi-quantitative. Chaque analyse comprend deux mesures en deux points différents de la surface de l'échantillon. Les résultats obtenus pour chaque élément sont présentés en nombre de coups (cps) directement mesurés. Les valeurs ainsi obtenues sont qualitativement comparables entre elles et nous avons opté pour cette méthode, car elle présente un avantage de donner, en une seule analyse, une estimation de la majorité des éléments présents dans nos échantillons.

- **IV.1.3.2.2. Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES)**

IV.1.3.2.2.1. Définition

La torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité d'éléments simultanément dans un échantillon donné. On utilise fréquemment le terme ICP (Inductively Coupled Plasma).

La méthode de l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) nous a permis de déterminer la concentration exacte de quelques métaux lourds dans nos différents échantillons d'aluminium. Les différents éléments présents en solution sont analysés grâce à un appareil de type VISTA-MPX CCD Simultaneous séries ICP-OES spectrometer (Annexe II) du Service Matières et Matériaux de l'Université Libre de Bruxelles. Les courbes d'étalonnage sont effectuées à l'aide de différents étalons.

IV.1.3.2.2.2. Protocole de mise en solution pour analyse ICP-OES

Avant la mise en solution, chaque pièce est prétraitée, de façon à enlever toute trace de graisse et d'oxyde natif. Ces pièces subissent ensuite un décapage par un traitement de dégraissage (acétone, Chloroforme) 50/50 ; elles sont lavées successivement dans l'eau milli-Q et dans une solution de soude concentrée (une minute). Ensuite elles sont rincées à l'eau milli-Q puis lavées (une minute) dans un mélange de 10% d'acide nitrique afin de neutraliser les restes de base et d'éliminer éventuellement l'alumine ; elles sont de nouveau rincées à l'eau milli-Q. Chaque échantillon est mis en solution par attaque acide dans un mélange d'acide chlorhydrique - eau milli-Q (50 :50). Les analyses ont été effectuées sur des prélèvements de 10 ml de la solution contenant les échantillons dissous. 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 [13,14]. Pendant la

dissolution des différents échantillons, un résidu s'est formé. Ce résidu est ensuite recueilli, séché pendant une demi-journée, puis caractérisé à la DRX.

IV.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Bien que les rayons X aient été découverts en 1895 par ROENTGEN [15], il faut attendre l'expérience de Lauë en 1912 pour voir apparaître le premier cliché de diffraction d'un petit cristal de blende [16]. W.L. Bragg utilisa et développa la diffraction des rayons X pour identifier les structures cristallines des matériaux [17]. Depuis, de nombreuses applications ont été développées dans les domaines de la cristallographie, de la physique et de la métallurgie. Aujourd'hui la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins.

- **IV.1.3.3.1. Production des rayons X**

Une tension de plusieurs kilovolts est appliquée entre un filament métallique chauffé et une anode en cuivre pour arracher des électrons et les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X par une émission de photons de désexcitation de ce matériau. Un monochromateur permet ensuite de sélectionner une plage d'énergie. Pour notre étude, les raies utilisées sont les raies les plus énergétiques $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre, correspondant respectivement à 8,018 et 8.049 KeV. La longueur d'onde λ est donc de l'ordre de 1,54 Angstrom. Ce monochromateur, ainsi qu'un système de fentes d'ouvertures, permettent de focaliser le faisceau sur un échantillon.

- **IV.1.3.3.2. Loi de Bragg**

On place un cristal sur le trajet d'un faisceau de rayon X parallèles et monochromatiques ; les rayons X diffusés dans toutes les directions de l'espace par les atomes du cristal doivent parcourir des chemins égaux ou qui diffèrent d'un nombre entier de longueurs d'onde. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phase entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg. La *Figure III.2* ci-dessous montre cette relation fondamentale de la diffraction des rayons X.

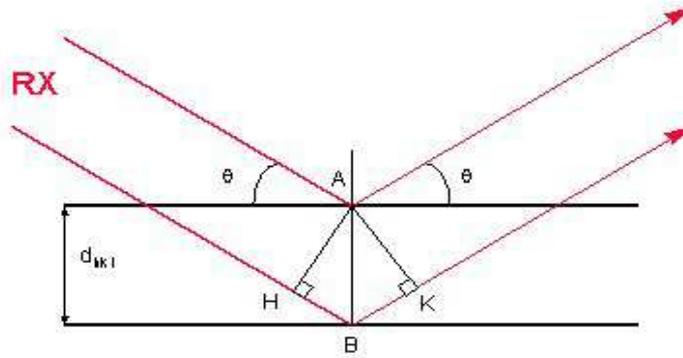


Figure III.2 : Famille de plans cristallins de la loi de Bragg

Considérons une famille de plan (hkl) quelconque caractérisée par la distance inter réticulaire d_{hkl} et irradié sous un angle θ par un faisceau de rayons X monochromatiques. Le cristal est relativement petit, chaque atome de ce cristal est baigné dans un faisceau d'intensité constante et diffuse de façon cohérente une onde dont nous pouvons calculer l'amplitude et l'intensité [18]. Si toutes ces ondes diffusées sont en phase, elles interfèrent et donnent lieu à une onde diffractée de forte intensité dans cette direction. Cette condition nécessite que la différence de marche ($HA + AK = 2d_{hkl}\sin\theta$) de l'onde diffusée par l'atome situé en A' par rapport à l'onde diffusée par l'atome en A est égale à la longueur d'onde ou à un nombre entier de fois la longueur d'onde, soit

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

n = ordre de la diffraction ; λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

d_{hkl} : distance réticulaire ; θ : angle d'incidence des rayons X

Cette relation est appelée loi de Bragg, elle constitue la base de la radiocristallographie.

Remarque : L'ordre de diffraction est illustré sur la **Figure III.3** suivante :

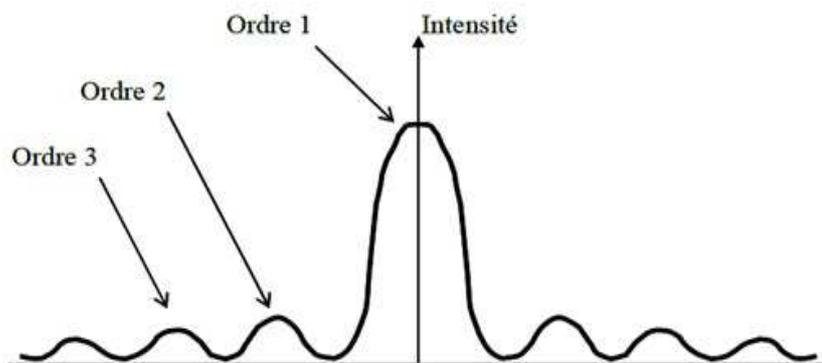


Figure III.3 : Schéma d'une figure de diffraction et définition de l'ordre de diffraction n .

Pour l'exploitation du spectre de diffraction, on ne considère généralement que l'ordre 1 pour lequel l'intensité du pic est élevée. Ainsi, la figure de diffraction obtenue par l'interaction entre le faisceau monochromatique et l'échantillon permet d'identifier la nature de ce dernier.

• IV.1.3.3.3. Intensité de raies de diffraction

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données (fiche ASTM : American Society for Testing and Materials). La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans ce travail, l'enregistrement des spectres a été effectué à l'aide du diffractomètre de marque Brüker de type SIEMENS D5000 en mode 2θ selon les conditions suivantes:

- ✓ la source des rayons X est produite par une anticathode cuivre $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ et qui est séparée à l'aide d'un monochromateur au germanium, alimentée par une génératrice tension-courant ;
- ✓ l'échantillon est placé sur une tête goniométrique ;
- ✓ les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 5° et 70° avec un pas de $0,02^\circ$, chaque pas dur pendant 15 secondes ;
- ✓ l'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fiches ASTM.

IV.2 Caractérisation mécanique des alliages

Des essais de dureté VICKERS (Smith et Sandland 1925), ont été réalisés sous une charge de 0,3 kg ($\text{HV}_{0,3}$) conformément à la norme NFA 03-154 pour établir des profils de dureté respectant une distance entre empreintes de 2,5 fois leur diagonale, sur des sections d'ustensiles de cuisine préalablement polies à la pâte diamantée de $1 \mu\text{m}$. Ils nous donnent une indication sur le niveau global de résistance au poinçonnement du matériau.

Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même, ils ne diffèrent que par la forme de pénétrateur utilisé : essai Brinell, essai Rockwell, essai Shore et essai Vickers.

IV.2.1. Dureté de Vickers

La dureté des matériaux joue depuis fort longtemps un rôle capital. C'est en 1772 que Reaumer en élabora la première ébauche. Ensuite, le minéralogiste Allemand (Mohs) suggéra dans l'ordre croissant de la dureté une échelle allant de 1 à 10. La dureté d'un

matériau (métal, polymère, céramique) est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Alors elle permet de définir quelques caractéristiques des matériaux (dureté, viscosité, forces d'adhésion, etc.). Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère tractif. Leur résultat donne un aperçu synthétique des propriétés mécaniques du matériau testé. Cette notion intuitive de dureté est bien connue, mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate.

IV.2.2. Principe de la mesure et définition de l'échelle de Vickers

Différentes échelles de dureté sont employées, en fonction de la méthode de mesure utilisée. Ces essais de dureté reposent tous sur le même principe [19] : ils consistent à appliquer sur une surface polie de l'échantillon une force constante pendant un temps t fixé à l'aide d'un poinçon très dur appelé pénétrateur. La forme de ce pénétrateur diffère selon le type de mesure : il s'agit par exemple d'une bille en acier pour l'essai de Brinell.

Dans la méthode de Vickers, que nous avons utilisée, le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut 136° *Figure III.4*. La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) sur la surface de contact (en mm^2), c'est-à-dire la pression moyenne dans le contact. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale des empreintes (soit environ 7,5 la profondeur d'enfoncement h) et la distance entre les centres de deux empreintes successives supérieures à 6 fois la diagonale pour éviter l'interaction entre celles-ci.

La dureté de Vickers (Vickers Hardness) est alors définie par rapport :

$$H_V = \frac{m}{S} \quad (2)$$

Avec :

H_v : dureté de Vickers en kg/mm^2

m : la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur,

S : la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale.

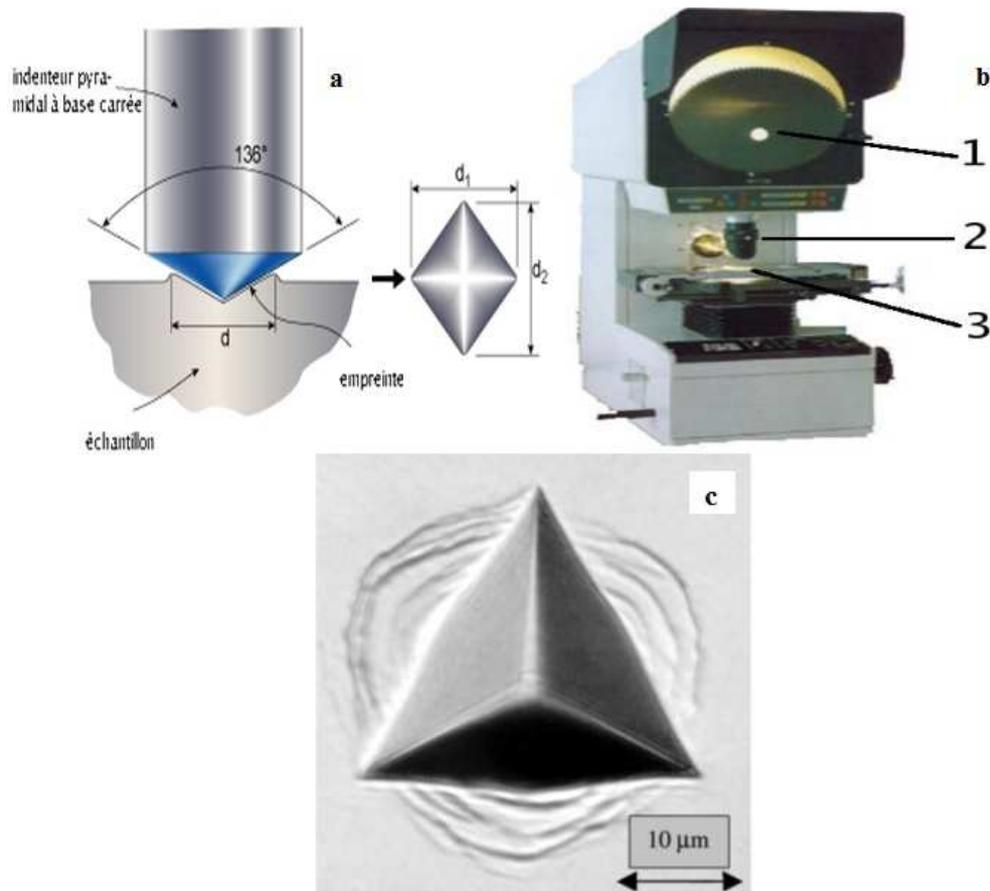


Figure III.4: Schéma du principe de la mesure de dureté de Vickers et l'empreinte d'indentation (a) Image de gauche : indenteur type Vickers. (b) Image de droite : dispositif d'essai de Vickers et (c) empreinte laissée par l'indenteur. 1) écran de visualisation de l'empreinte 2) indenteur 3) platine porte-échantillon.

La surface latérale de l'empreinte étant :

$$S = \frac{4 \times L \times a}{2} \quad (3)$$

$$\text{Avec } L = \frac{a}{2 \times \sin 68^\circ} \text{ et } a = \frac{d}{\sqrt{2}},$$

$$\text{On a alors : } S = \frac{d^2}{(2 \times \sin 68^\circ)} \quad (4)$$

$$\text{Soit } H_v = \frac{1854 \times m}{d^2} \quad (5)$$

Il est aussi intéressant de connaître la profondeur de pénétration **h** de la pyramide dans le matériau. Sa valeur est donnée par l'expression :

$$h = \frac{a}{(2 \times \tan 68^\circ)} = \frac{d}{(2\sqrt{2} \times \tan 68^\circ)} \text{ soit } h = \frac{d}{7} \quad (6)$$

d : la diagonale moyenne de l'empreinte en mm.

En effet, il suffit de mesurer la longueur d de la diagonale de base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers. En pratique, on mesure lentement les longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales et on en prend la valeur moyenne.

Des précautions opératoires nécessaires de l'essai Vickers telles que :

- ✓ les empreintes étant petites, les irrégularités de la surface prennent une importance plus grande encore que dans les autres essais, particulièrement pour les fortes duretés et les faibles charges aussi parfaites.
- ✓ la distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtés d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à 2,5 fois la diagonale. L'épaisseur de la pièce doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte.
- ✓ la pièce doit reposer sur le support de façon régulière et uniforme.
- ✓ l'état du diamant doit être fréquemment vérifié [20].

Les mesures de la microdureté ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre semi-automatique de type DURIMET (*Figure III.5*) à pénétration Vickers.

IV.2.3. Microdureté de Vickers

Cette méthode permet de se libérer de la dispersion et de l'imprécision des déterminations des duretés des matériaux rencontrés avec les mesures classiques de dureté. Elle a le même principe que la méthode statique, mais avec une charge appliquée à l'indenteur inférieur à (1kg), et la taille de l'empreinte laissée par la pointe sur la surface peut varier de quelques centaines de micromètres. Elle permet de résoudre de nombreux problèmes tels que: la mesure de la dureté des couches minces, évaluation de l'écrouissage local, exploration d'alliages à phases multiples [21, 22].

Des phénomènes influençant les mesures des microduretés nécessitent certaines précautions opératoires telles que :

- L'empreinte doit être suffisamment nette pour permettre une lecture précise, ce qui exige un bon état de surface de la pièce testée ;
- La légère croissance de dureté jusqu'à la charge de 1kg, montre la nécessité de spécifier la charge sous laquelle la mesure a été fait pour obtenir des résultats comparables ;
- Prendre en considération la charge maximale à appliquer de manière que la dureté du métal support n'intervienne pas dans les mesures [23-24].

Les mesures que nous avons réalisées avec une charge très faible ($m = 300g$) sont appelées mesures de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres de côté obtenue après la mise en charge de durée $t = 30s$ est mesurée à l'aide du microscope en

réflexion dont est équipé le microduromètre (*Figure III.5*). Cet appareil permet éventuellement une étude très localisée de la surface souhaitée sur un échantillon poli ; le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer les diagonales de l'empreinte (de quelques microns à quelques dizaines de microns).

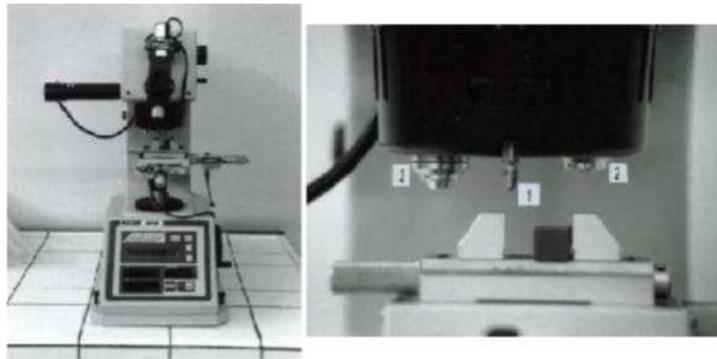


Figure III.5 : Microduromètre de Vickers, 1 : pénétrateur pyramidal ; 2 : objectifs du microscope

V. Résultats expérimentaux

V.1. Analyse chimique des échantillons

Les résultats de l'analyse spectrométrie à fluorescence X des échantillons sélectionnés ont été regroupés dans le *Tableau III.2* et ceux de l'ICP dans le *Tableau III.3*. Dans ces tableaux figurent les résultats en pourcentage massique des éléments analysés en fonction de leurs origines.

Échantillon No 1 = Château Zone 1

Échantillon No 2 = Goughin secteur 7

Échantillon No 3 = Marché de Goughin

Échantillon No 4 = Zone non lotie du secteur 50

Tableau III.2 : Composition chimique (XRF) en % massique des échantillons récoltés auprès des fondeurs du Burkina Faso et teneurs maximales admises par la norme NF EN 601 (juillet 2004).

Éléments échantillons	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Cl	Cr	Mn	Pb	Ni	Ti	Zr	P	S	K	Ca	Co
Échantillon 1	82,33 ±0,33	12,70 ±0,24	0,658 ±0,017	0,538 ±0,011	1,270 ±0,150	0,24 ±0,03	0,190 ±0,03	0,021 ±0,006	0,204 ±0,001	0,056 ±0,006	0,310 ±0,01	0,041 ±0,007	0,012 ±0,001	0,22 ±0,04	0,22 ±0,03	0,1 ±0,01	0,079 ±0,012	0,017 ±0,004
Échantillon 2	90,3 ±0,34	6,240 ±0,18	0,758 ±0,019	0,854 ±0,014	0,676 ±0,011	0,170 ±0,03	0,140 ±0,03	0,034 ±0,007	0,110 ±0,009	0,026 ±0,004	0,061 ±0,004	/	0,011 ±0,001	0,19 ±0,04	0,25 ±0,03	0,079 ±0,03	0,072 ±0,029	/
Échantillon 3	93,24 ±0,34	4,270 ±0,15	0,601 ±0,016	1,11 ±0,016	0,311 ±0,010	0,48 ±0,03	0,130 ±0,03	/	0,055 ±0,007	0,020 ±0,004	0,045 ±0,004	0,023 ±0,006	/	0,14 ±0,04	0,2 ±0,03	0,08 ±0,03	0,076 ±0,011	/
Échantillon 4	91,76 ±0,34	5,430 ±0,17	0,474 ±0,015	0,728 ±0,013	0,404 ±0,001	0,240 ±0,03	0,150 ±0,028	0,022 ±0,006	0,067 ±0,007	0,031 ±0,004	0,056 ±0,004	0,022 ±0,014	/	0,24 ±0,04	0,23 ±0,03	0,069 ±0,029	0,078 ±0,012	/
Témoin	96,84 ±0,34	2,130 ±0,11	0,190 ±0,010	0,014 ±0,003	0,018 ±0,002	<0,01	0,21 ±0,03	<0,005	<0,005	<0,002	0,011	<0,005	/	0,18 ±0,04	0,19 ±0,028	0,075 ±0,029	0,14 ±0,015	/
Norme NF 601 de juillet 2004	reste	13,5	2	0,6	0,25	11	<0,05	0,35	4	<0,05	3	0,3	0,3	/	/	/	/	/

NF : Norme Française

Tableau III.3 : Composition chimique donnée par ICP en % massique des échantillons récoltés auprès des fondeurs du Burkina Faso

Éléments échantillons	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	Ti	Pb
Échantillon 1	81,92 ± 0,201	1,026 ± 0,04	0,626 ± 0,016	0,273 ± 0,02	0,196 ± 0,0036	12,537± 0,082	1,247 ± 0,012	0,043 ± 0,001	0,052 ± 0,002
Échantillon 2	90,56 ± 0,211	0,827 ± 0,038	0,808 ± 0,016	0,171 ± 0,01	0,122 ± 0,0052	6,516 ± 0,068	0,596 ±0,018	0,126 ± 0,007	0,024 ± 0,004
Échantillon 3	93,20 ± 0,230	0,559 ± 0,041	0,590 ± 0,021	0,437 ± 0,01	0,052 ± 0,0043	4,661 ± 0,057	0,291 ± 0,018	0,025 ± 0,008	0,022 ± 0,004
Échantillon 4	91,92 ± 0,208	0,726 ± 0,044	0,480 ± 0,024	0,248 ± 0,02	0,069 ± 0,0047	5,506 ± 0,072	0,415 ± 0,025	0,023 ± 0,006	0,028 ± 0,005

L'examen des deux tableaux d'analyse des échantillons récoltés à Ouagadougou (Burkina Faso) fait apparaître des résultats suivants :

➤ **grande variété de la composition chimique des alliages**

Ceci est une conséquence des choix opérés par les fondeurs pour constituer les charges de fusion. Cette caractéristique témoigne de l'extrême diversité de la qualité et de la quantité des matériaux composant le gisement des déchets d'aluminium, et d'un approvisionnement chez le fondeur lui aussi diversifié et variable dans le temps.

➤ **le silicium est le principal élément d'addition de ces alliages**

Le silicium est l'un des constituants majeurs des alliages d'aluminium destinés à la fonderie, car il donne avec 87,3% d'aluminium un mélange eutectique fondant à 577°C. Il permet d'abaisser ainsi la température de fusion des alliages et améliore leur coulabilité [25] et par conséquent, permet de limiter les risques critiques que sont les fentes dans le métal. Les alliages aluminium-silicium sont parfois appelés silumins. Les teneurs en silicium des alliages d'aluminium de fabrication artisanale sont variables d'un échantillon à l'autre (4,27% à 12,7%). Elles leur confèrent une composition hypoeutectique dans le diagramme binaire Al-Si qui respecte la valeur maximale de 11,7% donnée par la norme NF EN 601 de juillet 2004. La provenance de cet élément est certainement liée à l'utilisation en proportions très importantes d'alliages issus de l'automobile (moteurs, gèntes de voiture, carters cylindres, carters de boîtes de vitesses ou d'embrayage, canettes de bière...).

➤ Teneurs en cuivre et en zinc élevées

Les teneurs en cuivre dans les échantillons No 2, No 3 et No 4 sont hors norme et les teneurs en zinc dans les quatre échantillons sont supérieures à la norme NF EN 601 de juillet 2004.

➤ Autres éléments

D'autres éléments tels que le nickel, le magnésium, le titane, le chrome, le fer, le manganèse, le zirconium et le plomb sont présents en faibles quantités dans les quatre échantillons. En effet, tous les échantillons ont des teneurs en chlorure nettement supérieures à celles autorisées par la norme française, dues à la charge dont ils sont issus [26]. Les teneurs en fer et manganèse des alliages sont conformes à la norme [27]. Ce qui confirme ce que nous avons dit précédemment à savoir que compte tenu de l'absence de règles préétablies pour la préparation de la charge de fusion et de la diversité des déchets d'aluminium, chaque alliage est unique. Le creuset en acier où l'aluminium en fusion demeure à une température élevée (plus de 650°C) pendant plus d'une heure est aussi une source de contamination.

Les teneurs en fer des alliages étant presque les mêmes, ceci laisse penser à une source de contamination commune. Nous pouvons envisager alors deux types de contamination de l'aluminium par le fer :

- ✓ les alliages d'aluminium sont parfois associés par construction (matériau composite) à des morceaux d'acier qui, lorsqu'ils ne sont pas faciles à enlever, sont mis dans la charge avec l'aluminium et retirés une fois ce dernier fondu. L'aluminium liquide étant très corrosif vis-à-vis de l'acier [28], un enrichissement par contamination du bain métallique liquide par le fer s'opère ;
- ✓ le creuset en acier où l'aluminium en fusion demeure à une température élevée (plus de 650°C) pendant plus d'une heure est aussi une source de contamination. À cela s'ajoute l'utilisation d'outils, eux aussi réalisés en acier, tels que les écumeurs, les louches, etc.

Le plomb n'est pas un constituant « naturel » des alliages d'aluminium. Il n'a pu être introduit dans la charge de fusion que de manière accidentelle. En effet, le plomb n'est pas miscible avec la quasi-totalité des éléments d'alliages à la température ambiante, à l'exception de l'étain avec lequel il forme une solution solide contenant 98,1% en masse d'étain à 20°C. Le plomb se sépare donc par différence de densité et se solidifie en dernier lieu (son point de fusion 327°C est inférieur à celui de l'aluminium pur, 660°C). Il est alors facile de le détacher de la pièce, car il n'adhère pas à l'alliage. Si l'empreinte qu'il laisse entraîne un défaut trop important, le produit est refondu. Cependant, de petites particules de plomb peuvent toujours

subsister dans la matrice, comme nous aurons l'occasion de le montrer par des analyses chimiques ponctuelles de la microstructure.

Pour un meilleur usage des déchets d'aluminium, afin d'améliorer la qualité alimentaire des alliages d'ustensiles de cuisine, qui est fortement liée à la composition chimique des alliages, nous pouvons conclure que :

- ✓ les artisans doivent faire un tri judicieux, après la collecte pour sélectionner les déchets les plus aptes à entrer dans la confection des marmites artisanales ;
- ✓ les alliages d'ustensiles de cuisine (marmite artisanale) doivent présenter une bonne coulabilité pour être mis en forme par fonderie avec des moules en sable (alliages ayant des teneurs de silicium élevées).
- ✓ pour une bonne coulabilité (bonne mise en forme en fonderie), on privilégiera les alliages issus du milieu alimentaire (canette...) et celui des plaques d'imprimerie qui peuvent être mélangés avec d'autres, issus du milieu automobile (carters, culasses...) ou de celui du bâtiment (cadre de fenêtre...).

V.2. Étude de la microstructure des alliages

Les alliages de fabrication locale étant difficilement classables dans les grandes familles de matériaux industriels, l'étude de leur microstructure devient compliquée. Pour cette raison l'identification des constituants a été réalisée par recoupement entre les informations issues des analyses chimiques élémentaires au MEB, de l'observation au microscope optique des faciès des échantillons préalablement polis, et des études bibliographiques de matériaux de compositions chimiques proches de ceux étudiés.

V.2.1. Données générales

L'aluminium a des affinités différentes avec les éléments d'addition principalement présents dans nos alliages (Si, Fe, Cu, Zn, Mg). À l'état solide, leur combinaison donne naissance à des solutions solides ou des composés intermétalliques chimiquement définis.

Les diagrammes d'équilibre binaires, Al/Si, Al/Fe, Al/Cu, Al/Zn, Al/Mg donnent déjà une idée de la nature des phases susceptibles de se former, dans leur état le plus simple. Ainsi, nous constatons que le silicium est très peu miscible avec l'aluminium à température ambiante. Il précipite à l'état pur sous forme d'aiguilles sombres caractéristiques [29]. Lorsqu'il est mélangé avec de l'aluminium dans une solution où il occupe moins de 13 % en masse, il forme un eutectique aux joints de grains d'une solution solide d'aluminium très pauvre en silicium. Cette structure en aiguilles peut être modifiée par l'ajout de strontium ou

de sodium pur dans l'alliage juste avant la coulée [30]. Le silicium prend alors un aspect fibreux, configuration permettant d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'alliage. On parle alors de structure « modifiée ».

Dans les alliages fer aluminium contenant moins de 40% de fer, il se forme un composé intermétallique FeAl_3 .

Le cuivre allié à l'aluminium en proportions inférieures à 55% en masse donne naissance au composé Al_2Cu que l'on retrouve associé à de l'aluminium dans un mélange eutectique.

Le magnésium forme avec l'aluminium un composé Al_3Mg_2 et avec le silicium un composé Mg_2Si .

Le zinc est très peu miscible dans l'aluminium, élément avec lequel il forme une solution solide contenant moins de 0,05% de Zn à la température ambiante. En revanche, il se combine au magnésium pour former un composé MgZn_2 .

Le nickel forme des composés Al_3Ni , Al_3Ni_2 avec l'aluminium dans des alliages dont le pourcentage de nickel est inférieur à 40% en masse.

Les alliages d'aluminium industriels ont des structures complexes dans la mesure où ces éléments en proportion variables vont interagir les uns avec les autres pour donner des composés mixtes $\text{Al}_x\text{M}_y\text{M}_z\dots$ par exemple, dans les alliages Al-Fe-Si peuvent se former différents composés intermétalliques : $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, Al_5FeSi , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ [31,32].

L'ajout de cuivre à un alliage Al-Fe-Si va entraîner la formation du composé $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$, l'agrégat eutectique Al_2Cu étant toujours présent. Par ailleurs, il va favoriser la formation d'une microporosité interdendritique [33,34]. Cette phase est souvent associée aux intermétalliques contenant du fer.

Dans les alliages exempts de cuivre, le manganèse a tendance à se retrouver dans les intermétalliques riches en fer $(\text{Fe Mn})\text{Al}_6$, $(\text{Fe Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ ou se trouve sous les formes $(\text{Cu Fe Mn})\text{Al}_6$, $(\text{Cu Fe Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$ dans les alliages qui en contiennent.

Le nickel, le zinc et le magnésium, éléments d'addition présents dans les alliages d'aluminium à hautes caractéristiques mécaniques, forment des composés intermétalliques variés et complexes $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$, $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$, $\text{Al}_3(\text{CuNi})$, Mg_2Si [35]. Ainsi, la structure des alliages d'aluminium peut être très complexe suivant leur composition chimique et les traitements thermiques qui rendent certains d'entre eux sensibles au durcissement structural.

Cependant, les principaux constituants de ces matériaux restent une matrice d'aluminium et des cristaux de silicium que l'on trouve en grande quantité dans les alliages de fonderie.

V.2.2. Identification des phases présentes

Pour identifier les différentes phases dans nos alliages, nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyse et d'observation, à savoir la microscopie optique, le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'EDAX et la diffraction des Rayons X (DRX). Les photos qui suivent (*Figures IV.6*) illustrent les surfaces polies des différents échantillons observés à la microscopie optique (M.O)

V.2.2.1. Microscopie Optique (M.O)

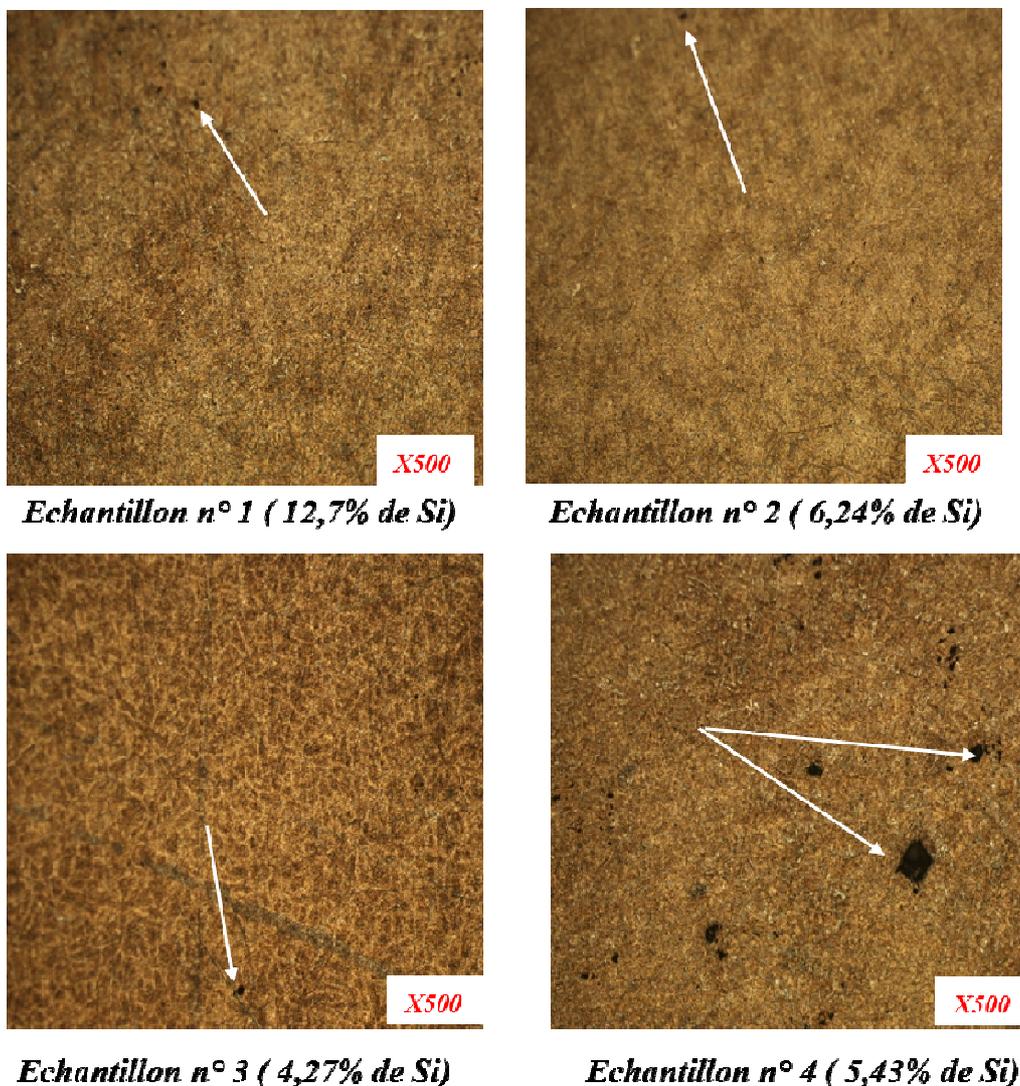


Figure III.6 : Microstructures représentatives des surfaces polies non attaquées des alliages d'aluminium du Burkina Faso

L'analyse micrographique a porté dans un premier temps sur des surfaces polies sans attaque chimique et ensuite à des surfaces attaquées. On observe distinctement, sur la **Figure III.6** la présence de nombreuses phases réparties à la surface, de taille micrométrique. Ces phases de formes et de dimensions variables sont présentes dans tous les échantillons d'aluminium analysés de la **Figure III.6** (flèches). Pour mieux observer ces phases, nous avons fait une attaque chimique avec du HF 5%.

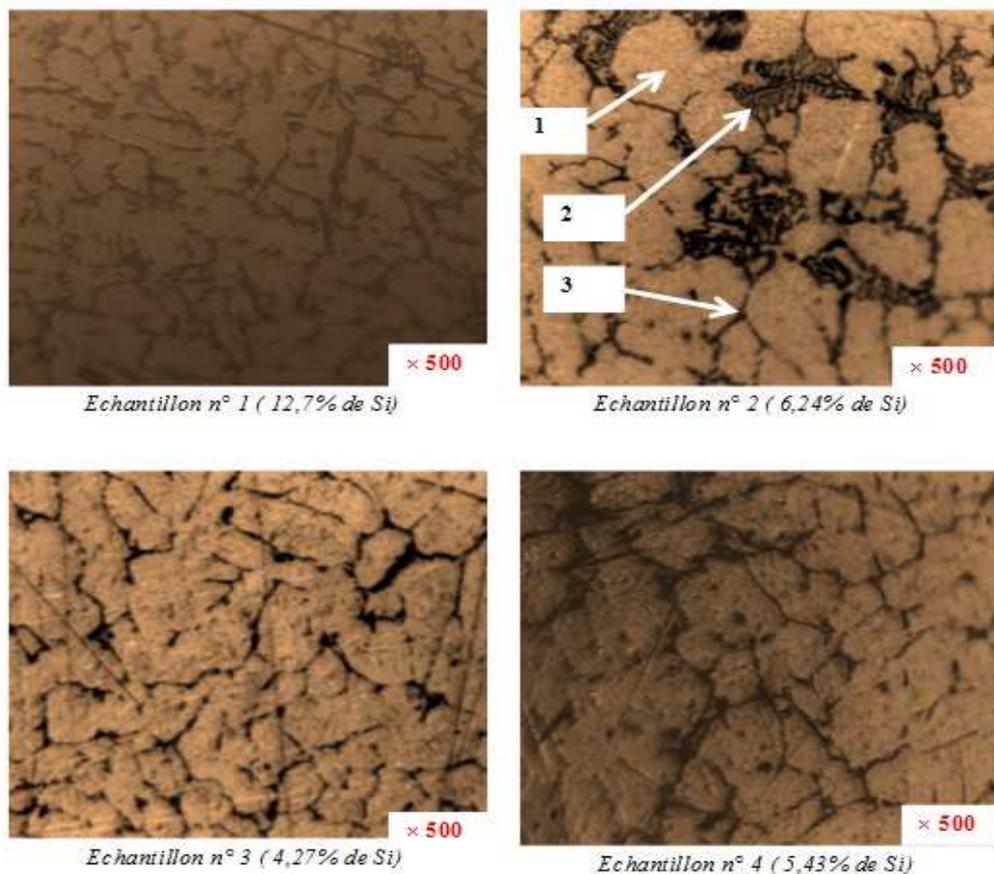


Figure III.7 : Microstructures représentatives des surfaces polies après attaque par HF 5%.

L'observation de la **Figure III.7** Nous révèle la présence quasi systématique de trois phases en proportions différentes sur tous les échantillons. Ces phases sont :

- ✓ un fond marron qui occupe 80 à 90% de la zone observée (repère 1) : c'est la matrice d'aluminium ;
- ✓ des zones de couleur noire très répandues dans l'échantillon No 2 et No 4 indiquant probablement la virulence de l'attaque de HF (repère 2) : il s'agit des germes de silicium;
- ✓ des lignes sombres sans contour défini semblent issues des joints de grains. Elles seraient composées d'un réseau de fines particules eutectiques dispersées dans la matrice d'aluminium (repère 3) [36].

Les lignes sombres (repère 3) révèlent la présence de la phase (Si), qui jouent le rôle d'entailles (fissures) internes dans la solution solide α plastique, les propriétés mécaniques de cette structure α sont faibles.

En effet, la littérature affirme que plus près de l'alliage eutectique, se trouvent le plus souvent les cristaux primaires de silicium, c'est-à-dire, qu'il y a accumulation (excès) de cristaux de silicium, qui ne sont pas fondus et lors de la recristallisation, ils agissent comme germes cristallins pour la cristallisation du silicium, ce qui confirme la présence des zones de couleur noire dans l'échantillon 2 (repère 2) [36]. D'un point de vue général, la microstructure des échantillons artisanaux au Burkina Faso se présente en deux groupes :

Le type A, qui se caractérise par une faible densité d'aiguilles, est présent sur l'échantillon No 3 contenant 4,27% de silicium.

Le type B, caractéristique des microstructures ayant une teneur de silicium variant de 5,43% à 12,7%, est constitué d'une densité d'aiguilles supérieure.

En plus, la quantité de silicium présente dans les différents échantillons, conditionne dans une large mesure la microstructure des alliages étudiés.

Quant à notre échantillon témoin, sa microstructure est totalement différente (**Figure III.8**). Elle est principalement constituée de la matrice d'aluminium.



Figure III.8 : Microstructure de l'échantillon témoin observé au microscope optique

Au vu de ce qui précède, l'artisan doit procéder à un tri important des déchets riches en silicium en regroupant les déchets par famille.

V.2.2.2. Analyse des différentes phases par Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive permettant de mettre en évidence les phases cristallines d'un échantillon. Les principales phases cristallines dans nos

échantillons, sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre des Rayons X de type Siemens D5000 (Annexe III) assisté par un ordinateur pour le stockage et le traitement de données. Les différents échantillons sont irradiés par des rayons X ; les faisceaux diffractés sont détectés lorsque la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) est vérifiée. L'identification du spectre de diffraction obtenu permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes, par un dépouillement qui se fera manuellement par la méthode d'Hanawalt et à l'aide des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [37]. L'analyse des diffractogrammes X permet d'obtenir les informations suivantes :

- ✓ la ou les phases cristallines (position des pics) ;
- ✓ la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi- hauteur) ;
- ✓ les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- ✓ l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- ✓ les diffractogrammes X fournissent parfois des indications complémentaires :
- ✓ l'apparition de raies supplémentaires par rapport au spectre connu traduit la présence de phases étrangères ou l'existence de structures résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive ;
- ✓ un déplacement de raies auquel correspond une variation des distances réticulaires est la marque de l'existence d'une non- stœchiométrie (insertion, substitution). La détermination des structures cristallines se fait en ajustant systématiquement les paramètres structuraux pour obtenir la meilleure correspondance possible entre les intensités I_{hkl} observées, qui sont proportionnelles au carré du facteur de structure, et celles calculées à partir d'un modèle de structure donné par les fichiers JCPDS.

Les spectres de diffraction X des alliages d'aluminium (*Figure III.9*) présentent des pics de diffraction fins. Sur la base de l'examen des différents spectres de diffraction (DRX) relatifs à chaque alliage dans nos différents échantillons d'aluminium, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- **V.2.2.2.1. Échantillon témoin**

Dans cet échantillon témoin, le spectre de diffraction de rayon X révèle essentiellement dans la matrice, de l'aluminium solide Al_s (*Figure III.9a*). En effet, dans ce spectre aucune phase étrangère n'est révélée. Pour cet échantillon, le pic plus intense observé correspond à l'orientation préférentielle du plan (200). Les pics (111), (220) et (311) observés sont d'intensité moyenne.

- **V.2.2.2.2. Alliage échantillon No 1 (château Zone 1)**

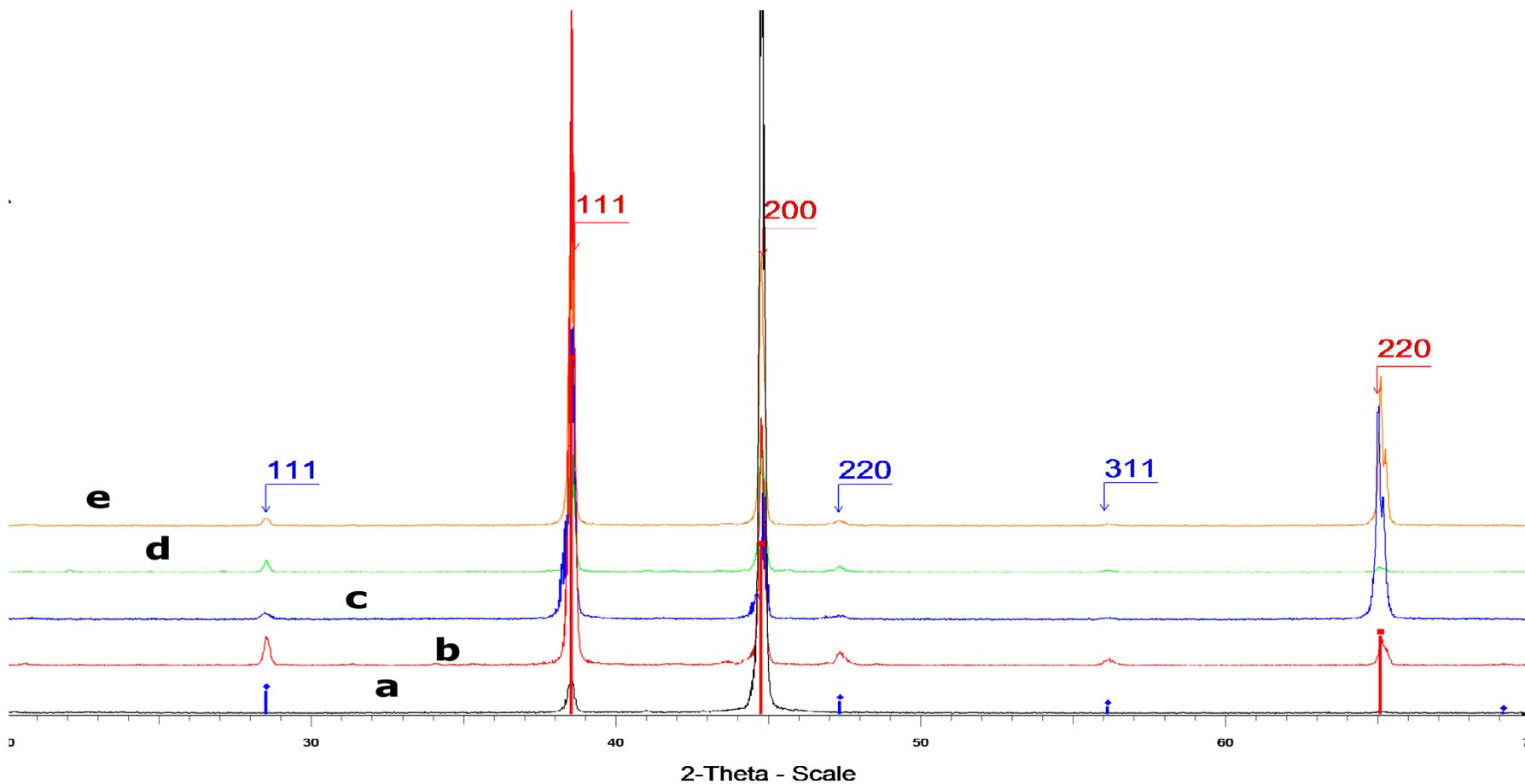
Le spectre de la *Figure III.9b* montre que la structure de l'échantillon No 1 se compose d'une solution solide de l'aluminium comme matrice dans laquelle on trouve essentiellement comme phase secondaire le silicium, les précipités de type CuZn_5 accompagnés probablement des particules de Al_2Cu sous forme de traces. La littérature affirme en effet, que le cuivre allié à l'aluminium en proportions inférieures à 55% en masse donne naissance au composé Al_2Cu que l'on retrouve associé à de l'aluminium dans un mélange eutectique [38]. L'existence d'un pic très intense à $38,473^\circ$ plan (*III*) et des pics d'intensités moyennes à $44,74^\circ$; $56,23^\circ$ et $65,14^\circ$ respectivement plan (*III*) ; (*200*) et (*220*) prouve que l'aluminium est la phase dominante de notre échantillon. La présence des phases étrangères (silicium et CuZn_5) est confirmée par l'apparition des pics de très faibles intensités caractérisant leurs compositions à : $28,443^\circ$; $47,30^\circ$; $56,12^\circ$ et $69,13^\circ$ pour le silicium et à $37,77^\circ$; $41,99^\circ$; $43,56^\circ$; et $57,88^\circ$ pour le CuZn_5 .

- **V.2.2.2.3. Alliage échantillon No 2 (Goughin secteur 7), alliage échantillon No 3 (marché de Goughin) et alliage échantillon No 4 (Zone non lotie secteur 50)**

Dans les spectres des *Figures III.9c à Figure III.9e* concernant les échantillons 2, 3 et 4, les diffractogrammes révèlent principalement la matrice solide d'aluminium, car les pics (plan) (*III*) ; (*200*) ; (*220*) ; (*311*) de la carte ASTM (carte d'identité de l'aluminium) de l'aluminium témoin sont présents. Contrairement aux autres spectres, dont leur pic intense se situe à $38,47^\circ$ plan (*III*) celui de l'alliage de Goughin II se situe à $65,23^\circ$ plan (*220*). Nous remarquons, la présence de petits pics de Silicium sur tous les spectres de diffraction. Cependant, de très petits pics semblent être présents sur le diffractogramme de la **figure III.9c**, ce phénomène traduit la présence de phases étrangères (Cu , Cu_3Al_2 , MnO_2 et $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$) résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive. L'existence de ces différentes phases dans cet alliage explique le décalage du pic intense vers la droite.

Remarque : pour le cuivre, il est à noter qu'il est composé de deux longueurs d'onde très proches ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\beta = 1,54439 \text{ \AA}$) [32]. Ceci explique pourquoi, sur les spectres de diffraction (des échantillons d'ustensiles de cuisine), on observe une sorte de dédoublement de pics de diffraction. Pour éviter cela, nous avons exploité pour nos résultats les données à partir de la raie $K\alpha$ dont l'intensité des pics est plus importante.

Tous les différents diffractogrammes présentent une orientation préférentielle ou textures du moins pour les alliages de Château Zone I, marché de Goughin, et la zone non lotie du secteur 50 suivant le plan (*III*) et pour l'alliage de Goughin II suivant le plan (*220*).



Témoin Al - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 19/10/2010 14:18:56
 Y + 10.0 mm - Château zone I - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 28/09/2010 9:57:09
 Y + 20.0 mm - Goughin I - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 28/09/2010 12:14:32
 Y + 30.0 mm - Goughin II - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 28/09/2010 11:06:10
 Y + 40.0 mm - Zone non lotie - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 28/09/2010 13:42:25
 00-004-0787 (*) - Aluminum, syn - Al - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006
 00-027-1402 (*) - Silicon, syn - Si - Cubic - a 5.43088 - b 5.43088 - c 5.43088 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd 3m (227) - 8 - 160.181

Figure III.9: Diffractogrammes de diffraction des rayons X (XRD) :
a : échantillon témoin, *b* : Château Zone I, *c* : Goughin I, *d* : Goughin II, *e* : Zone non Lotie

V.2.2.3. Analyse chimique des phases (MEB & EDAX)

Grace à la Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDAX (**Energy-Dispersive X-ray Analysis**), l'analyse des rayons X émis par le matériau lors de son interaction avec les électrons du faisceau incident en position fixe sous une accélération de 15kV permet d'identifier la nature des éléments chimiques constituant la cible (annexe IV). Cette technique est aussi semi-quantitative, car elle permet d'évaluer la proportion des éléments. En effet, les mesures peuvent être biaisées (changées) par un effet de taille. Lorsque la taille de la zone d'interaction faisceau d'électrons-matière est supérieure à celle de l'objet analysé, les éléments constitutifs de la matrice environnante vont apparaître dans l'analyse, modifiant ainsi les proportions relatives de ces éléments. Ce fait se rencontrera aussi avec les phases cachées sous la surface des échantillons (non visibles à la surface des échantillons) et qui vont interagir avec le faisceau d'électrons jusqu'à environ 1 micron de profondeur.

Afin de réduire des erreurs sur les mesures de caractérisations, nous avons donc réalisé beaucoup d'essais sur chaque échantillon.

Cette partie concerne l'observation des états de surface de chaque échantillon, avant et après l'attaque chimique pour les quatre séries d'échantillons.

- **V.2.2.3.1. Avant l'attaque chimique**

Les micrographies des quatre alliages d'aluminium analysés sont représentées sur la *Figure III.10*.

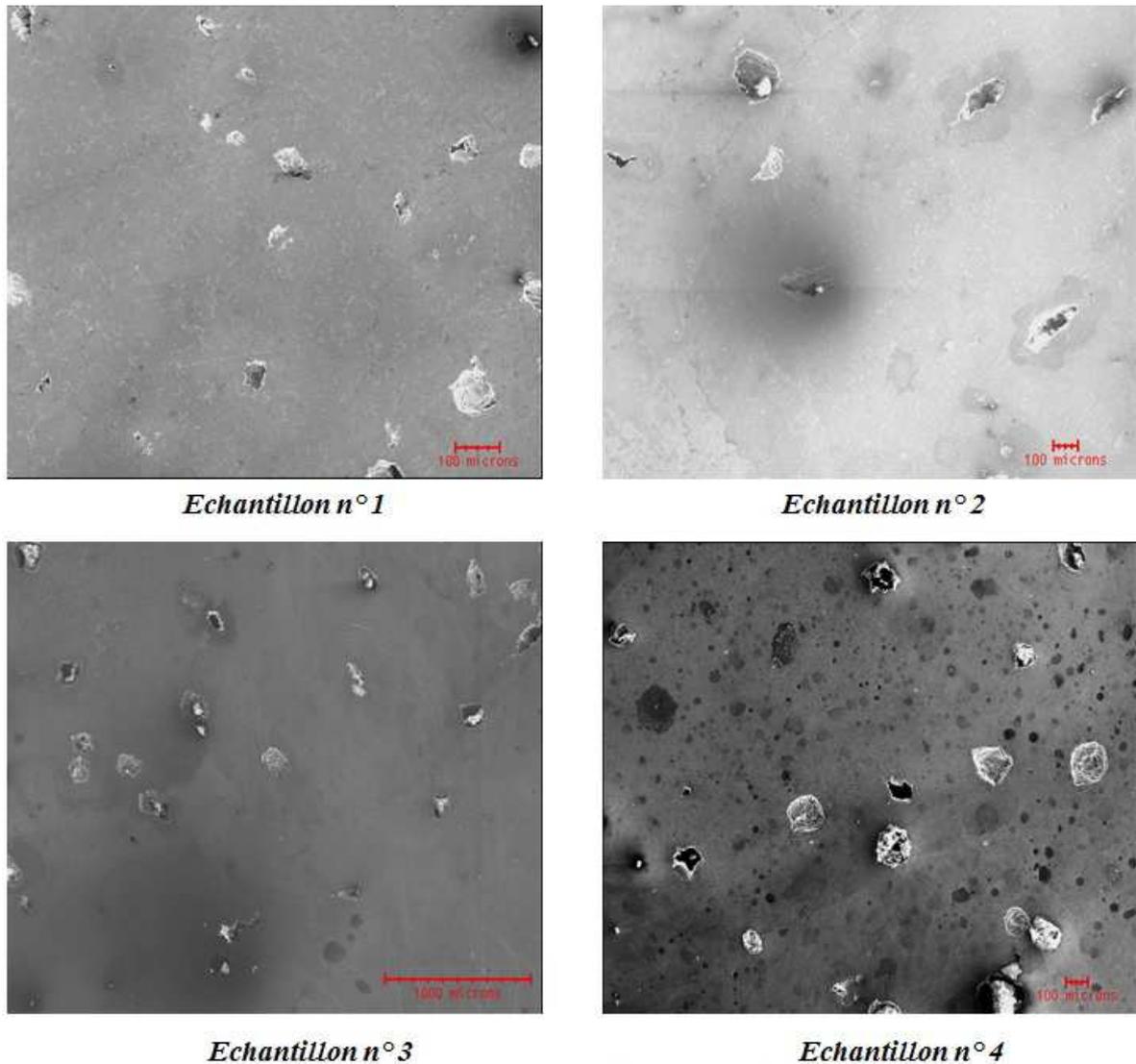


Figure III.10 : Observation au MEB des échantillons d'ustensiles de cuisine, zone non attaquée

Sur les photos MEB de la **Figure III.10**, on observe une dispersion des pores (nodules) sur la majeure partie de la matrice d'aluminium. En effet, nous observons une très grande présence de pores pour de tailles non uniformes sur toutes les surfaces des différents échantillons : ils sont parfois ouverts et parfois relativement fermés. L'analyse qualitative des particules par le système EDAX des quatre séries d'échantillons montre l'existence des phases binaires (Al, Si) en grande majorité et les éléments (Cu, Mg, Zn, O) en faible quantité. Dans la suite de nos travaux, nous nous intéresserons particulièrement à l'échantillon No 1 (grande présence de silicium). Sur les graphiques de l'EDAX, l'ordonnée est fonction de l'intensité du rayonnement émis par l'élément et l'abscisse est fonction de l'énergie de ce rayonnement, laquelle est caractéristique des espèces chimiques. La photo de la **Figure III.11** montre que certains nodules peuvent contenir uniquement de l'aluminium à 100%. L'analyse

d'une zone de la matrice par la technique EDAX donne la composition chimique indiquée sur la figure La *Figure III.12*.

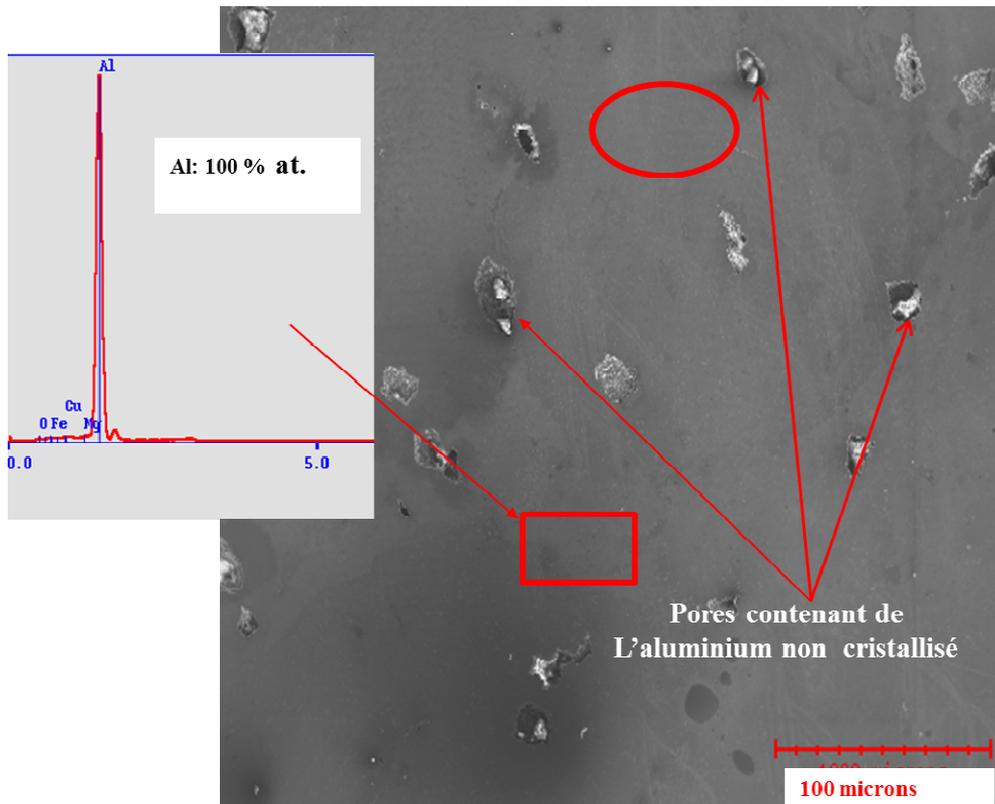


Figure III.11 : Observation au MEB de l'échantillon No 1 présentant les pores

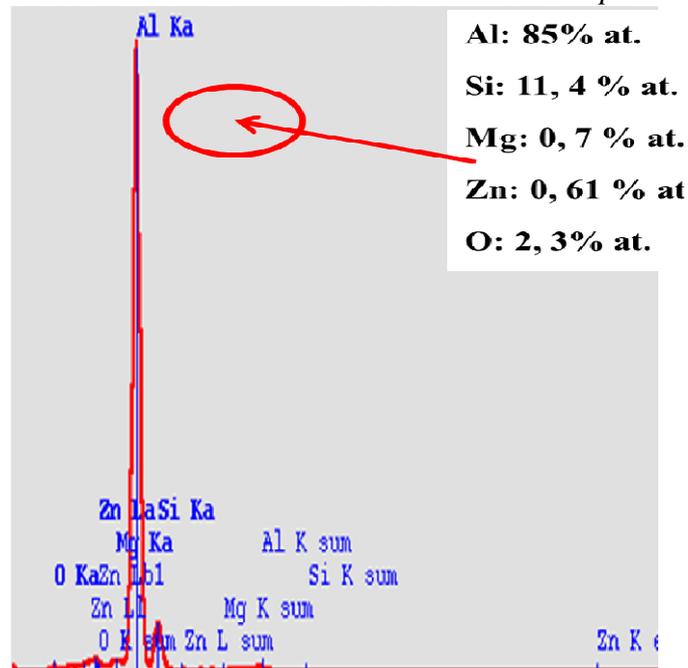


Figure III.12 : Composition chimique de différentes phases dans les échantillons analysés (échantillon No 1)

L'étude de la répartition des éléments dans nos différents échantillons d'aluminium (ustensiles de cuisine) a été poursuivie par la réalisation de cartographies spectrales

(MEB/EDAX). La **Figure III.13** présente les cartographies obtenues à partir des raies K α de l'aluminium (cas de l'échantillon No 1). Sur cette cartographie nous constatons la présence de pores en noir en électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons en anglais) sont des électrons résultant de l'impact d'un faisceau d'électrons dit primaires et d'un échantillon. Les électrons primaires sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et ont réagi de façon quasi élastique avec ceux-ci. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

En effet, nous avons constaté aussi que des précipités d'oxyde d'aluminium correspondent aux pointillés blancs visibles sur l'image MEB en électrons rétrodiffusés. Cette oxydation est attribuée à l'oxygène apporté par l'air [39]. Dans cette même zone, des particules enrichies en silicium de couleur rouge, distinctes de celles associant l'aluminium et l'oxygène sont également visibles, ce qui est cohérent avec la position en profondeur d'un pic de silicium détecté par l'EDAX sur la **Figure III.12**. En complément, on observe (**Figure III.13**) que les éléments Mg et Zn sont présents à de faibles teneurs dans les ustensiles de cuisine (environ 0,70% at. pour le Mg et 0,61% at. pour le Zinc).

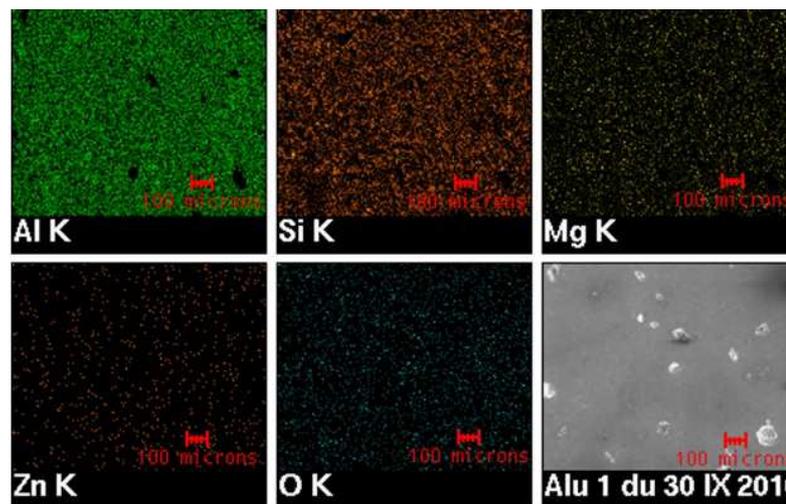


Figure III.13 : Cartographies MEB/EDAX de l'échantillon No 1 Répartition de l'aluminium en vert, silicium en rouge.

La **Figure III.14** présente une micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'échantillon No 1 après polissage à la pâte diamantée. Des analyses par EDAX (**Figure III.14**) ont permis d'identifier la composition chimique des différentes phases en présence. Des particules intermétalliques aux formes arrondies et plutôt régulières dont la taille varie entre 1 et 10 μm peuvent être observées. Ces particules sont riches en éléments Al, Cu, et Mg (spectre EDAX de gauche sur la **Figure III.14**). En accord avec la littérature, elles peuvent être identifiées comme étant la phase S (Al_2CuMg) [40-41].

D'autres particules intermétalliques aux formes plus irrégulières et dont la longueur peut atteindre 40 μm sont également observées. Ces particules sont riches en éléments Al, Cu, Fe et Mn (spectre EDAX de droite sur la **Figure III.14**). La stœchiométrie exacte de ces particules n'a pas été déterminée puisqu'elle diffère selon la particule analysée, comme le précise également la littérature [39, 42]. Ces particules seront identifiées par la suite comme la phase Al-Cu-Mn-Fe.

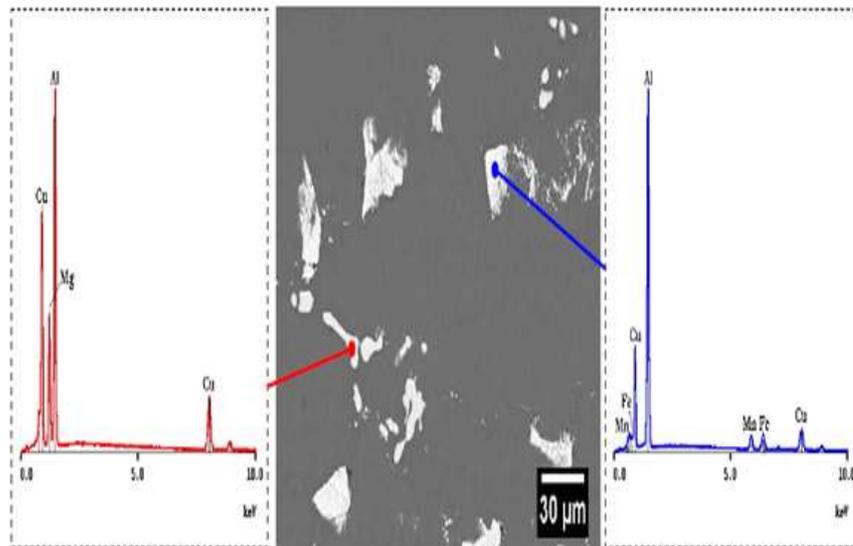


Figure III.14 : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes particules intermétalliques grossières de l'échantillon No 1 et leurs spectres EDAX correspondants

- **V.2.2.3.2. Après l'attaque chimique**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDAX des échantillons d'ustensiles de cuisine est utilisée pour contrôler la qualité, pour la détermination de la taille de grains et pour les défauts de la microstructure. Cette analyse a été réalisée sur des échantillons d'aluminium polis et attaqués par le réactif de Flick (attaque de la limite des grains pour la plupart des types d'aluminium et d'alliages) : (95/5) en volume d'acide fluorhydrique - eau milli-Q [1].

En effet, avec l'analyse élémentaire (**Figure III.15b**) couplée à l'observation des surfaces au MEB (**Figure III.15a**) des surfaces attaquées, nous identifions ici la matrice constituée d'aluminium. Les lignes claires sont formées de silicium et les grandes lignes bruns clair correspondent au composé intermétallique $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ dont la présence est assez courante dans les alliages d'aluminium riches en fer [43, 44]. Cette composition proche de celle du composé FeSiAl_5 que nous avons identifié ; (confère **figure III.15**).

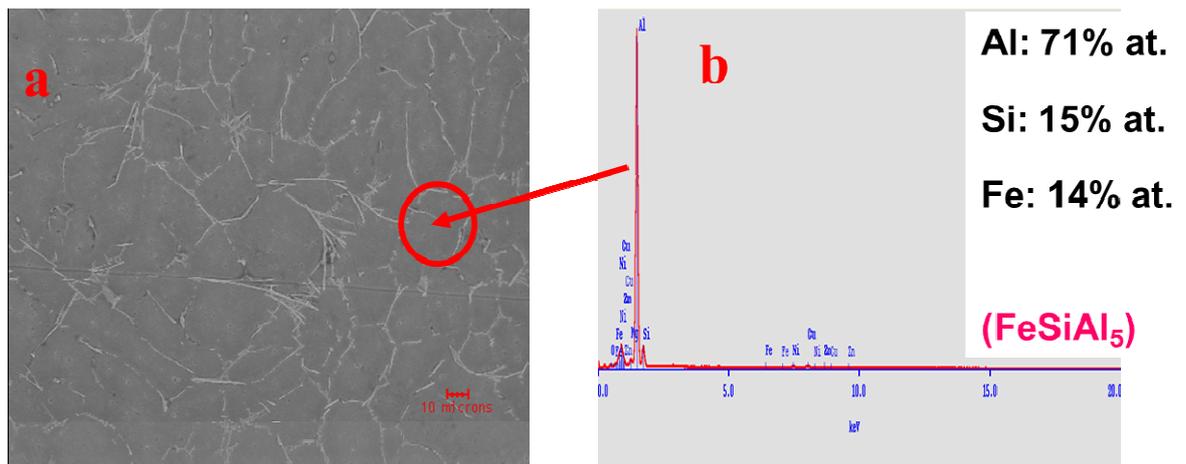


Figure III.15 : MEB de l'alliage d'aluminium de l'échantillon No 1 issus d'ustensiles de cuisine **a)** zone observée au MEB **b)** composition chimique

La réalisation de cartographies spectrales (MEB/EDAX) de l'échantillon No 1 (**Figure III.16**) après attaque montre bien la présence dans la matrice de l'aluminium, du silicium et du fer ce qui bien supposer la présence du composé intermétallique FeSiAl_5 .

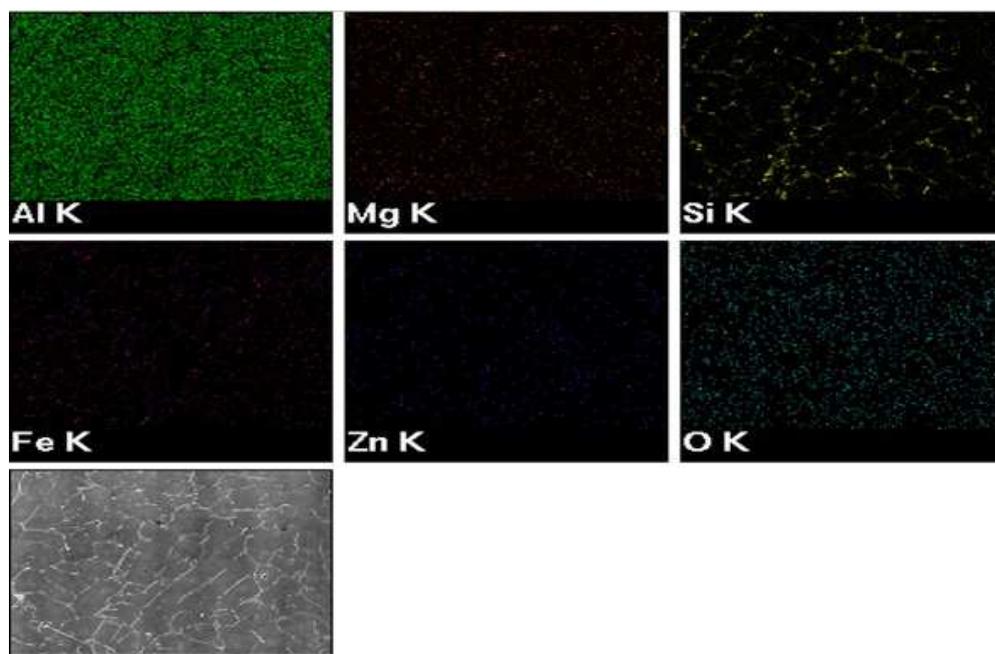


Figure III.16 : Cartographies MEB/EDAX de l'échantillon No 1 permettant d'identifier l'alliage FeSiAl_5

Dans les alliages riches en magnésium (comme dans l'échantillon No 1 avec 0,48% en masse de magnésium) cf. **Tableau III.2** et **Tableau III.3** page 99 et 100, le silicium et le magnésium se combinent pour former le composé Mg_2Si comme le montre la **Figure III.17**.

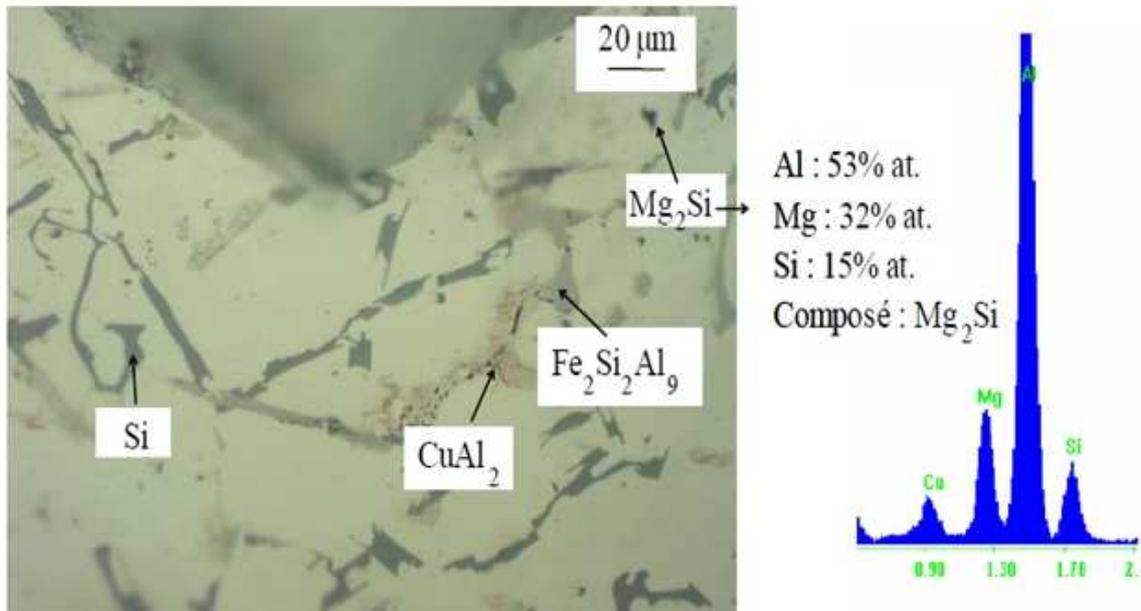


Figure III.17 : Identification du composé Mg_2Si sur l'échantillon No 1 représentatif des échantillons riches en magnésium.

L'analyse élémentaire couplée à l'observation des surfaces au MEB ne nous montre pas de trace de zinc dont les analyses chimiques au spectromètre à étincelle font état en quantité supérieure à la norme. Cet élément est peu miscible avec l'aluminium à température ambiante. Il forme toutefois avec le magnésium un composé intermétallique $MgZn_2$ que nous n'avons pas identifié, car il se peut que nous n'ayons pas exploré la zone où ce composé se serait formé. Cette observation nous montre toute la complexité de l'étude de la microstructure. Par exemple le manganèse a été analysé dans le proche voisinage du composé $Fe_2Si_2Al_9$ ou associé dans la plupart des cas, au fer, au silicium, à l'aluminium et au cuivre. Des auteurs ont montré qu'il forme des composés stables tels que $(FeMn)_3SiAl_{12}$ et $(CuFeMn)Al_6$ dans les alliages d'aluminium contenant du silicium et du cuivre. Nous pouvons donc supposer que ces composés contenant du manganèse peuvent se former dans nos échantillons. De plus, aussi bien le fer que le cuivre purs peuvent dissoudre, en solution solide, une certaine proportion de manganèse (d'après les diagrammes binaires correspondants) d'où une certaine affinité du manganèse pour ces éléments. La **Figure III.18** donne un exemple d'analyse de microstructure où l'on décèle la présence de manganèse. La petite taille des phases rend l'interprétation des résultats difficile aussi nous ferons l'hypothèse, en adéquation avec les données de la littérature, de l'existence de la phase $(CuFeMn)Al_6$ [25].

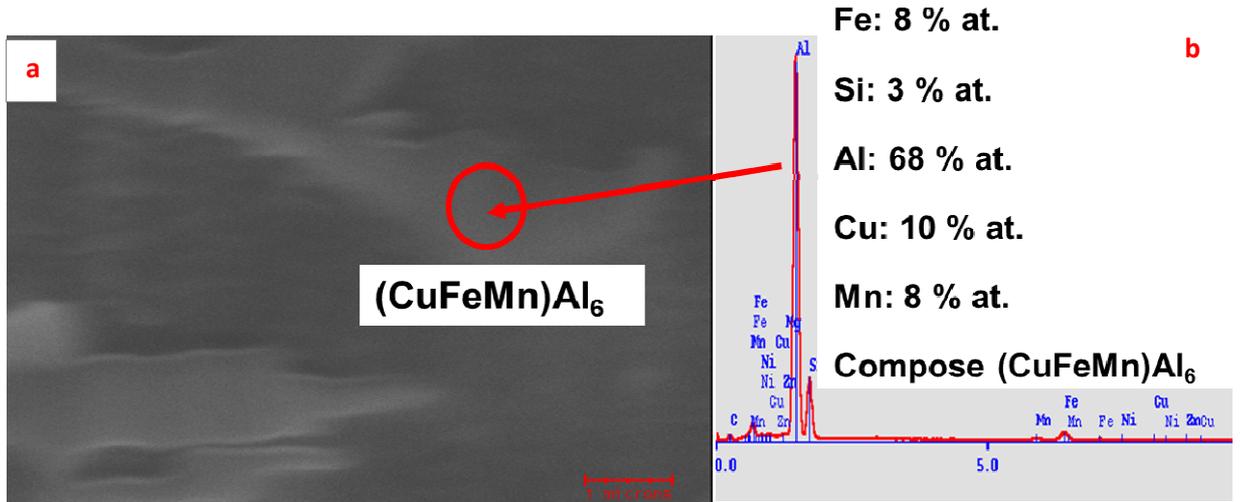


Figure III.18 : Analyse de la zone pointée sur l'échantillon No 1 : **a)** zone observée au MEB **b)** composition chimique

Par ailleurs, des éléments chimiques tels que le calcium, l'oxygène, le sodium, les chlorures et le potassium ont été détectés localement en surface. Le comportement à la corrosion peut-être influencé par ces éléments. La **Figure III.19** montre une plaquette (**Figure III.19.a**) issue de l'échantillon No 1 observée au MEB ; la **Figure III.19.b** donne l'analyse chimique par EDAX de cette plaquette.

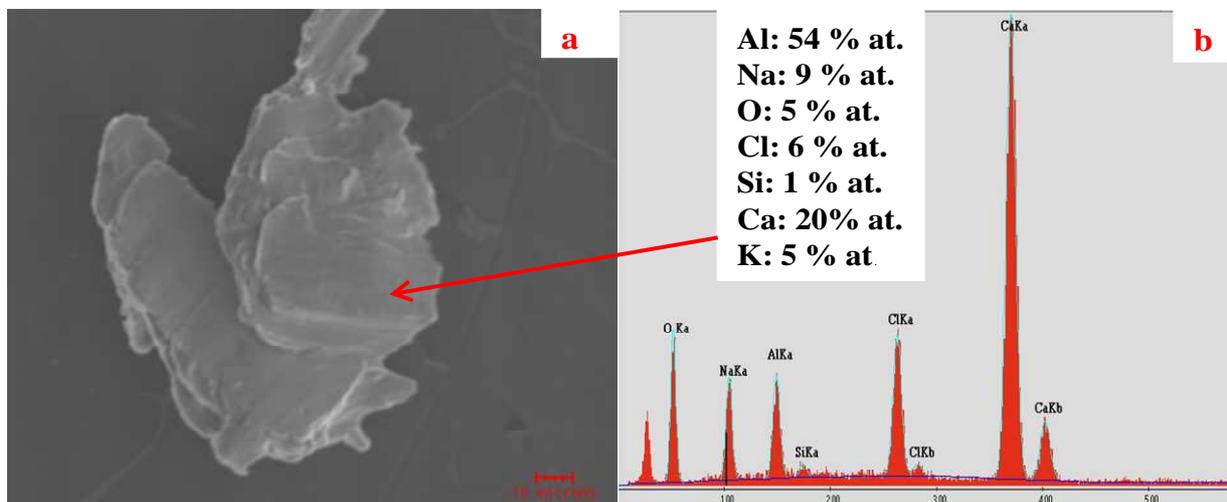


Figure III.19: **a)** Observation au MEB de la plaquette **b)** composition chimique de la plaquette issue de l'échantillon No 1

La présence inattendue de ces éléments peut être liée à certaines pratiques dans le milieu des fondeurs : dispersion de chlorure de sodium pour agglomérer les scories d'alumine, introduction des sacs plastiques (composés chlorés) pour « affiner » les alliages.

Caractérisation mécanique des alliages (ustensiles de cuisine)

Des mesures de Microdureté Vickers sous une charge de 0,3 kg ($HV_{0,3}$) ont été réalisées sur chaque échantillon afin d'évaluer cette propriété mécanique. La charge est normalement appliquée pendant 30 secondes. Les résultats ont été reportés dans le **Tableau III.4**. Dans ce tableau, chaque valeur est une moyenne d'une dizaine de mesures de dureté sur l'échantillon concerné. L'application de la formule 4 de la page 96 donne les résultats consignés dans le **Tableau III.4** ci-dessous.

Tableau III.4 : Dureté moyenne $Hv_{0,3}$ des échantillons d'alliages d'aluminium du Burkina Faso étudiés.

échantillons	No 1	No 2	No 3	No 4	témoin
Longueur des diagonales ($d \pm 1$) (mm)	76	74,5	77	76,5	75
Hauteur de pénétration ($h \pm 0,15$) (mm)	10,86	10,64	11	10,93	10,71
$Hv_{0,3} \pm 2$ (kg/mm ²)	96	100	94	95	99

En effet, il faut noter que ces mesures ont été délicates à effectuer en raison de nombreux pores présents à la surface des différents alliages. On remarque que la valeur de la microdureté de l'échantillon No 3 est plus importante par rapport à celle des autres échantillons ; car plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Ceci ajouté à la présence d'un pourcentage élevé de silicium dans l'échantillon No 3 corrobore sa coulabilité. Les valeurs duretés sont en accord avec celles mesurées sur des alliages industriels de compositions voisines à l'état brut de coulée [44].

Discussion

Après l'analyse des échantillons d'ustensiles de cuisine du Burkina Faso, on peut remarquer les points suivants :

- ✓ la teneur en magnésium des alliages est fixée à 11% alors que la directive européenne ne mentionne pas cet élément ;
- ✓ le cuivre, le zinc et le fer sensibilisent les alliages à la corrosion intergranulaire. Leurs quantités admissibles dans les alliages très faibles (cf. **Tableau III.2**);
- ✓ le silicium ne fait pas l'objet de directives particulières quant à sa toxicité, mais sa teneur est pourtant limitée à 13,5%. Cette quantité correspond approximativement à la composition de l'alliage eutectique Al/Si, connu et utilisé pour sa bonne aptitude à la fonderie ;

- ✓ le plomb qui nous, l'avons vu, est insoluble dans l'aluminium, est pourtant limité à un niveau très bas suite à sa toxicité reconnue.

C'est donc certainement la conjugaison d'un ensemble de contraintes, intéressant plusieurs domaines, qui a guidé l'édification de cette norme.

Compte tenu des résultats obtenus au cours des tests effectués sur les alliages d'aluminium issus du recyclage au Burkina Faso, nous allons maintenant proposer un meilleur usage des déchets d'aluminium, notamment par une réflexion sur les utilisations possibles des principales nuances d'alliages rencontrées.

Pour améliorer la qualité alimentaire des alliages d'aluminium, qui, comme nous l'avons vu, est fortement liée à la composition chimique des alliages, nous pouvons envisager comme recommandation:

- ✓ d'intervenir au niveau de la collecte pour écarter de la confection des ustensiles de cuisine les alliages présentant un pourcentage de cuivre élevé afin de limiter la corrosion galvanique aluminium-cuivre. Mais les artisans ne peuvent pas analyser la composition de tous les alliages pour identifier eux-mêmes les déchets d'aluminium à proscrire pour fabriquer des marmites. Toutefois, la nature des déchets peut leur donner des indications sur la possible composition de l'alliage.
- ✓ en effet, pour améliorer la qualité des alliages utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine l'artisan peut :
- ✓ procéder à une sélection des déchets avant la fusion, mais cela est un peu difficile compte tenu des conditions de travail des fondeurs.
- ✓ évaporer le zinc et le plomb en augmentant la température de fusion (TF = 420°C respectivement TF = 327°C) du bain métallique qui supposerait la construction de fours adaptés et l'utilisation d'une grande quantité de charbon de bois.
- ✓ contrôler la provenance du plomb : jantes automobiles, plomb d'imprimerie.

Après la collecte, un tri judicieux est nécessaire pour sélectionner les déchets les plus aptes à entrer dans la confection des ustensiles de cuisine. Ces alliages doivent présenter une bonne coulabilité pour être mis en forme par fonderie avec des moules en sable (teneur en silicium assez élevée), mais aussi une bonne résistance à la corrosion pour leur comportement en milieu culinaire (teneurs en cuivre et fer faibles et bonne proportion de magnésium, les teneurs des autres éléments doivent être tenues aussi faibles que possible). On se conformera à la norme française NF EN 601 de juillet 2004 pour les teneurs maximales de tous ces éléments. L'essentiel est de trouver un bon compromis pour des éléments comme le silicium dont une forte teneur garantit une bonne mise en forme en fonderie, mais une mauvaise

résistance en corrosion. On privilégiera donc les alliages issus du milieu alimentaire (canette, etc.) et de celui des plaques d'imprimerie qui peuvent être mélangés avec d'autres, issus du milieu automobile (culasses, carters, etc.) ou de celui du bâtiment (cadre de fenêtre, etc.).

Conclusion

En conclusion, la qualité des produits finis est fortement dépendante d'un approvisionnement diversifié en déchets, en qualité et en quantité, de la connaissance empirique et de l'expérience en « science des matériaux » des artisans. Cette qualité des produits finis est vérifiée par les analyses et les caractérisations que nous avons effectuées. De l'étude des caractérisations métallurgiques des alliages utilisés dans la fabrication des ustensiles de cuisine au Burkina Faso, nous en déduisons qu'ils contiennent tous du silicium en grande quantité. Les proportions sont variables, mais toutes inférieures aux 13% correspondant à l'eutectique Al-Si. En outre, ces alliages d'ustensiles contiennent d'importantes proportions de cuivre (0,81 % en at.) et de zinc (0,67 % at.) (cf. tableau III.2) en moyenne qui les mettent en dehors de la réglementation actuellement en vigueur dans les pays industrialisés. Sur le plan microstructural, ces matériaux, bien que très diversifiés au niveau de la composition chimique, sont constitués d'une matrice d'aluminium dans laquelle nous trouvons systématiquement, mais en proportions variables des aiguilles de silicium, des intermétalliques Al_2Cu et $Fe_2Si_2Al_9$. À cette structure de base peuvent être incorporés, suivant la composition des alliages, les éléments tels que le Mg, Mn et Ni que l'on trouve très imbriqués dans les agrégats complexes formés à partir des deux composés cités précédemment. La formation de cette multitude de constituants peut expliquer la présence de l'accident thermique relevé sur la courbe d'analyse thermique.

Cependant, on trouve du cuivre dans beaucoup de types d'aliments, dans l'eau et dans l'air. À cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants : irritation au nez, à la bouche et aux yeux puis des maux de tête, des maux d'estomac. Le zinc est également un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. La carence en zinc peut entraîner une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut cependant provoquer des problèmes de santé comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, de l'anémie. De très fortes doses de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériole.

Les échantillons étudiés contiennent tous un excès de zinc et de chlorure, il pourrait se former du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) à l'origine des problèmes respiratoires.

Le problème de la compatibilité alimentaire de ces marmites artisanales reste à élucider. Sur le plan microstructural, les échantillons d'ustensiles de cuisine, bien que très diversifiés au niveau de la composition chimique, sont bien constitués tous d'une matrice d'aluminium. D'après ce qui précède, l'étude de la corrosion des matériaux en milieu culinaire s'avère nécessaire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kozlowki A., 2004. Techniques de l'Ingénieur, Alimentarité des matériaux critères de choix, Paris.
- [2] Kozlowski A, 2004. Techniques de l'Ingénieur, Alimentarité des matériaux réglementation, dossier **M 4 490**, Paris.
- [3] Gamiccioni L, Ingrao G, Milano M R, Santaroni P, Tomassi G, 1996. Aluminium levels in italian diets and in selected food from aluminium utensils, Food add. Contam, **13**: 767- 774
- [4] Pennington JAT, 1995. Schoen SA, Estimates of dietary exposure to aluminium. Food Additives and Contaminants, **12**: 119-128.
- [5] Mei L, Yao T, 1993. Aluminium contamination of food from using aluminium ware Inter. J. of Environ. Anal. Chem., **50**: 1-8.
- [6] Müller JP, SteineggerA, Schlatter C, 1993. Contribution of aluminium from packaging materials and cooking utensils to the daily aluminium intake Z. für Lebens. Unders. Fors., 197 (4): 332-341.
- [7] Nancy E, Jobst K, 1994. Aluminium dissolved from kitchen utensils, Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, **529**: 336-399.
- [8] Nagy S, Nikdel S, 1986. Tin, iron and aluminium contents of commercially canned single-strength grapefruit juice stored at varying temperatures. J. Agric Food Chem, 34: 588-593.
- [9] Liukkonen - Lilja H, Piepponen S, 1992. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages, Food Additives and Contaminants, **9(3)**: 213-223.
- [10] Hughes JT, 1992. Aluminium and your health, Glos. Rimes House publishing.
- [11] Schmidt MP, Carisey S, 2001. Présentation CETIM le 15-05-2001.
- [12] préparation métallographique de l'aluminium et de des alliages d'aluminium, <<<http://www.struers.com>>> date de consultation 12 Novembre 2010.
- [13] TAMBI Ramdé, 2009. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites, thèse Université de Ouagadougou, Burkina Faso.
- [14] Boisier G, 2008. Nouvelles voies d'inhibiteur de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, Toulouse, France.
- [15] Barrett C.S., 1957. Structure des métaux, Dunod, paris.
- [16] Laure MV et al, 1952. Reproduction des articles originaux dans : Die Naturwissenschaften, **16** : 361.
- [17] Bragg WL, 1934. Macmillan, New York, **1 pp.** 18.

[18] Guinebretière René, **2006**. Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : instrument et étude de la microstructure, 2^{ème} éd., LAVOISIER.

[19] <http://olympiades.briand44.free.fr>, date de consultation 25/10/2010.

[20] Halary JL, 1995. Introduction à la mécanique des polymères, thèse INPL, Lyon, France.

[21] Robert L, 1997. Etude des propriétés mécaniques du nickel utilisé dans la technologie, LIGA - Réalisation d'un micropréhenseur, Thèse Université de Franche Comté.

[22] Dahm KL, Ferguson WG, Murakami R, Dearnley PA, 1994. Carbon coatings, Surface engineering, **10**: 199 – 204.

[23] Farges G, Degou DT, 1991. Effet de taille d'empreinte en microdureté Vickers, traitement thermique, 246 pp. 81-88

[24] Bucaille JL, 2001. Simulation Numérique de L'indentation et de La Rayure des Verres Organiques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, France.

[25] Ndiaye MB, 2006. Le recyclage de métaux d'origine industrielle au Sénégal, thèse Ecole Central de Lyon, France.

[26] Herbulot F, 2001. Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux métalliques, récupération et recyclage de l'aluminium, stratégie, France.

[27] Redjaimia Mohamed EL Hadi, 2008. L'Aluminium et ses alliages, Thèse Université Mohamed Khider Biskra, Algérie.

[28] Wang D, Shi Z, Zou L, 2003. Liquid aluminium corrosion resistance surface on steel substrate, Applied Surface Science, **214**: 304-311.

[29] Mehl RF, 1972. Metals Handbook 8th Ed. ATLAS of microstructures of industrial alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA.

[30] Xiang C, Huiyuan G, Li Y, 2006. Study of the eutectic modification level of Al-7Si alloy by computer aided recognition of thermal analysis cooling curves", Materials Science and Engineering, **419**: 283-289.

[31] Shabestari SG, 2004. The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compound in aluminium silicon alloys, Materials Science and Engineering, **383**: 289-298.

[32] Ashtari P, Tezuka H, Sato T, 2005. Modification of Te containing intermetallic compounds by K addition to Fe rich AA 319 aluminium alloys, Scripta Materialia, **53**: 937-942.

[33] Caceres SCH, Djuadjjevic MB, Stockwell TJ, Sokolowski JH, 1999. The effect of Cu content on the level of microporosity in Al-Si-Cu-Mg casting alloys, Scripta Materialia, **40 (5)**: 631-637

- [34] Dinnis CM, Taylor JA, Dahle AK, 2006. Iron related porosity in Al-Si (Cu) foundry alloys, *Metal Science and Engineering*, **425**: 286-296.
- [35] Belov NA, Eskin DG, Avxentieva NN, 2005. Constituent phase diagrams of the Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys”, *Acta Materialia*, **53**: 4709-4722.
- [36] Usinabilité : influence de la teneur en silicium <<<http://aluminium.matter.org.uk>>> date de consultation 12 novembre 2010.
- [37] Power Diffraction File, 1989. JCPDS International Center for Power Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.
- [38] Baudry Guillaume, 2007. Etude de l’inflammabilité d’un nuage de particules d’aluminium partiellement oxydées, thèse Université d’Orléans, France.
- [39] Hamadi S, 2009. Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de Nickel dopé au Zirconium : application aux barrières thermiques, thèse de l’Université pierre et Marie Curie, France.
- [40] Buchheit R GT, Grant R, Hlava P, McKenzie B, Zender G, 1997. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024- T3. *J. Electrochem. Soc.*, **144 (8)** :2621–2628.
- [41] C. Baret-Blanc, 1997. Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d’aluminium 2024 et 6056, thèse Université de Toulouse France.
- [42] Guillaumin V, Mankowski G, 1999. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros. Sci.*, **41(3)** :421–438.
- [43] Facy G, Pompidou M, 1983. Précis de Fonderie, méthodologie, production et normalisation, AFNOR, France.
- [44] Rim Karbouj, 2009. Desloges I, nortier P, A simple pre-treatment of aluminium cookware to minimize aluminium transfer to food, *Food and Chemical Toxicology*, **47**: 571–577

COMPORTEMENT À LA CORROSION

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT À LA CORROSION EN MILIEUX CULINAIRES DES USTENSILES DE CUISINE ARTISANAUX

I. Introduction

Dans le cadre de cette étude du comportement à la corrosion, nous avons réalisé plusieurs types de mesures électrochimiques ; de caractérisations en Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) et en Microscopie Optique (MO). Dans cette partie de l'étude, nous nous intéresserons non seulement de la résistance à la corrosion des ustensiles de cuisine dans divers milieux culinaires, mais aussi au transfert de matière susceptible d'apparaître dans ces milieux culinaires en contact avec les ustensiles ; sachant par ailleurs que les alliages produits par les artisans fondeurs sont tous en dehors de la norme européenne qui régit la composition des alliages d'aluminium destinés à l'alimentation. Nous nous focaliserons donc sur l'aluminium qui est quantitativement l'élément majeur, sur le cuivre et le zinc dont les teneurs dépassent celles tolérées par la norme dans les deux échantillons. Toutefois, nous ne chercherons pas à vérifier expérimentalement la toxicité des alliages sur l'être humain.

II. Mesure de la corrosion des alliages artisanaux en milieux culinaires

II.1. Protocole expérimental

II.1.1. Échantillons étudiés

✓ Alliages issus du recyclage

En rappel, les déchets d'aluminium valorisés à Ouagadougou sont issus de milieux divers et variés que les fondeurs classent en alliages « durs », « mous » et « normaux ». Pour couvrir un éventail assez large et représentatif de la qualité des alliages élaborés par les fondeurs, nous avons récolté, sur une période de plus d'un an, 73 échantillons prélevés sur des marmites déjà prêtes ou au moment de la coulée chez différents artisans. Mais à l'issue des résultats déjà obtenus nous avons choisi, en fonction de leur composition chimique, deux alliages d'élaboration artisanale (échantillon No 1 = Château Zone I et l'échantillon No 3 = Marche de Goughin) et l'échantillon de référence en aluminium provenant d'un autocuiseur de fabrication européenne qui nous sert de témoin.

- ✓ les échantillons ont été dénommés comme suit dans la suite de ce travail:
- ✓ échantillon No 1, qui contient de fortes teneurs en silicium et du cuivre combiné avec un taux de magnésium faible.
- ✓ échantillon No 3, qui se différencie du précédent par de faibles teneurs en silicium et en cuivre avec taux de magnésium élevé.

- ✓ échantillon de référence, appelé « témoin » provenant d'un autocuiseur de fabrication européenne.

II.1.2. Tests et analyses

Dans notre étude, l'évaluation de la corrosion en milieu culinaire des produits issus de la transformation des déchets d'aluminium a été faite à l'aide de diverses techniques d'analyse. L'analyse et l'identification des composants de la microstructure nous ont permis de préciser la distribution des éléments présents dans les différentes phases du matériau. C'est un aspect important du problème de l'alimentarité que nous allons essayer par la suite de lier aux phénomènes de corrosion. La connaissance de la structure métallurgique des matériaux étudiés est un point essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Dans ce but, des observations d'ensemble de la microstructure ont été réalisées à la Microscopie Optique (MO) et à l'XPS, sur des surfaces polies au papier SiC de granulométries successives : 1200 (14 μm), 2400 (8 μm) et 4000 (5 μm). On utilise le réactif de Flick dont la composition est de l'acide fluorhydrique – eau milli-Q dans le rapport (5 : 95) en volume [1].

II.1.2.1. Microscopie Optique

Les observations à la microscopie optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure des échantillons d'aluminium et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à la surface des échantillons après une attaque chimique. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope inversé (ECLISPE Ti, NIKON) de l'Université Libre de Bruxelles (Service CHANI) équipé de deux objectifs 10 X et 50 X et d'une caméra photographique numérique CCD (modèle DR-328G-C01-SIL, Andor Technology). Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'image ANDOR SOLIS for images DR 01273

II.1.2.2. Analyse par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS en surface et en profil permettent d'identifier la nature et l'épaisseur du film formé sur l'échantillon d'ustensile avant et après contact avec le milieu d'étude. Cela est possible par l'identification des éléments chimiques présents à la surface de l'aluminium, la détermination de leur concentration atomique et de la nature des liaisons et du degré d'oxydation de ces éléments. La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface également connue sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) *Figure IV.1*. Cette technique est

basée sur l'émission de photoélectrons suite à une irradiation de type X, raie $K\alpha$ de l'aluminium ou du magnésium. Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_C , du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide. Le tube à rayon X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison (équation ci-dessous). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique [2 - 4].

$$h\nu = E_L + E_C + W$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_C l'énergie cinétique des électrons émis, E_L l'énergie de liaison des électrons et W le travail de sortie du spectromètre.

Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [2]. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence des milieux culinaires. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche [3]. Le principal inconvénient de cette technique est le fait que les analyses sont réalisées ex-situ sous ultra-haut vide [4]. Le spectromètre utilisé dans le cadre de ce travail est le "Physical Electronics PHI-5600". Au cours de l'acquisition, l'énergie de passage des électrons dans le détecteur (Pass Energy) a été fixée à 93,90 eV afin de maximiser le signal, pour la détection de traces. La calibration des spectres a été effectuée en fixant l'énergie de liaison du pic C1s de contamination à 284,6 eV. L'évaluation de l'environnement chimique ou état d'oxydation des éléments a été faite sur la base de valeurs reprises dans le livre de Wagner et al., 1979.

Les signaux détectés se présentent sous forme d'un spectre d'intensité des photoélectrons (nombre de coups par seconde) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. Sa cathode est composée d'un filament de tungstène qui émet des électrons. L'anode va émettre un

rayonnement X avec une énergie $K_{\alpha}(\text{Mg}) = 1253,2\text{eV}$. L'angle du faisceau incident était de 90° pour tous les échantillons analysés. Cet appareil est équipé de deux enceintes : une chambre de préparation à 10^{-8} mbar et une chambre d'analyse à 10^{-10} mbar directement reliées. Le transfert de l'échantillon entre ces deux chambres se fait donc sans remise à l'air. Le pic du carbone (C1s) à 284,6 eV a été utilisé comme énergie de liaison de référence. Il est possible de faire des profils en profondeur (sputtering) en abrasant progressivement l'échantillon avec un faisceau d'argon. L'acquisition des spectres et leur traitement mathématique sont effectués grâce aux logiciels "AugerScan" et "CasaXPS" respectivement.

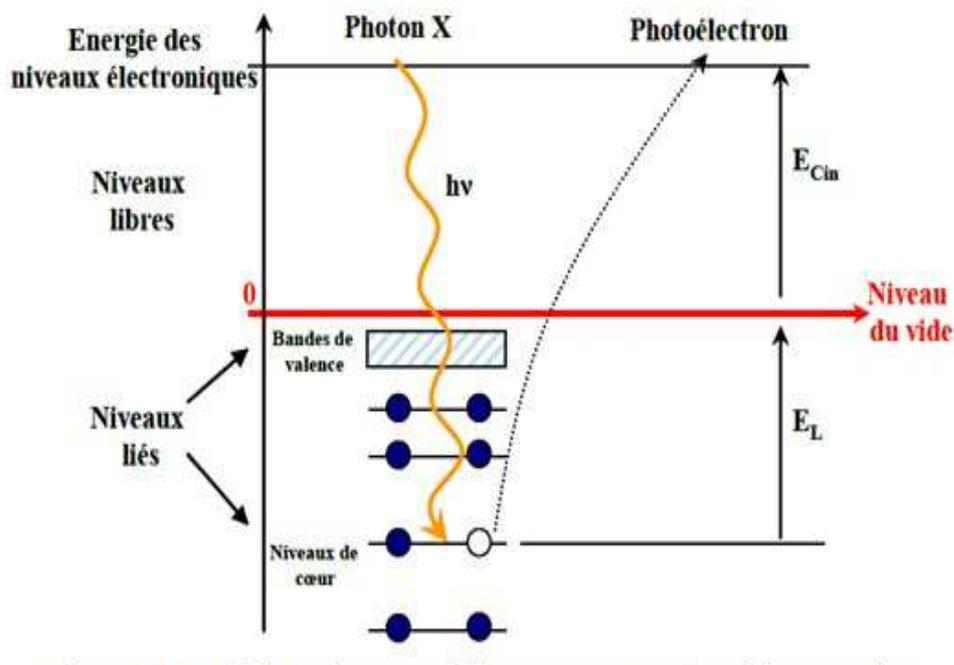


Figure IV.1: Schéma descriptif d'un processus XPS décrivant la photo ionisation d'un électron

II.2. Étude électrochimique du comportement à la corrosion des alliages d'aluminium du Burkina Faso

Afin de déterminer le comportement à la corrosion dans les différents milieux culinaires nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires classiques suivantes :

- ✓ suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps ;
- ✓ tracés potentiodynamiques ;
- ✓ mesure de l'évolution de la résistance de polarisation R_p au cours du temps ;
- ✓ mesure de la perte de masse.

Nous avons étudié le comportement électrochimique des alliages d'aluminium artisanal dans différents milieux (Sel, tomate concentrée, riz brisé, eau de distribution publique, tomate

fraîche). Et tous les essais effectués sur les alliages ont été faits sur des échantillons préparés à partir des marmites artisanales.

II.2.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Le dispositif électrochimique utilisé pour l'étude du comportement à la corrosion des différents échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractérisations électrochimiques. Le schéma global de l'installation est illustré sur la *Figure IV.2* ci-dessous.

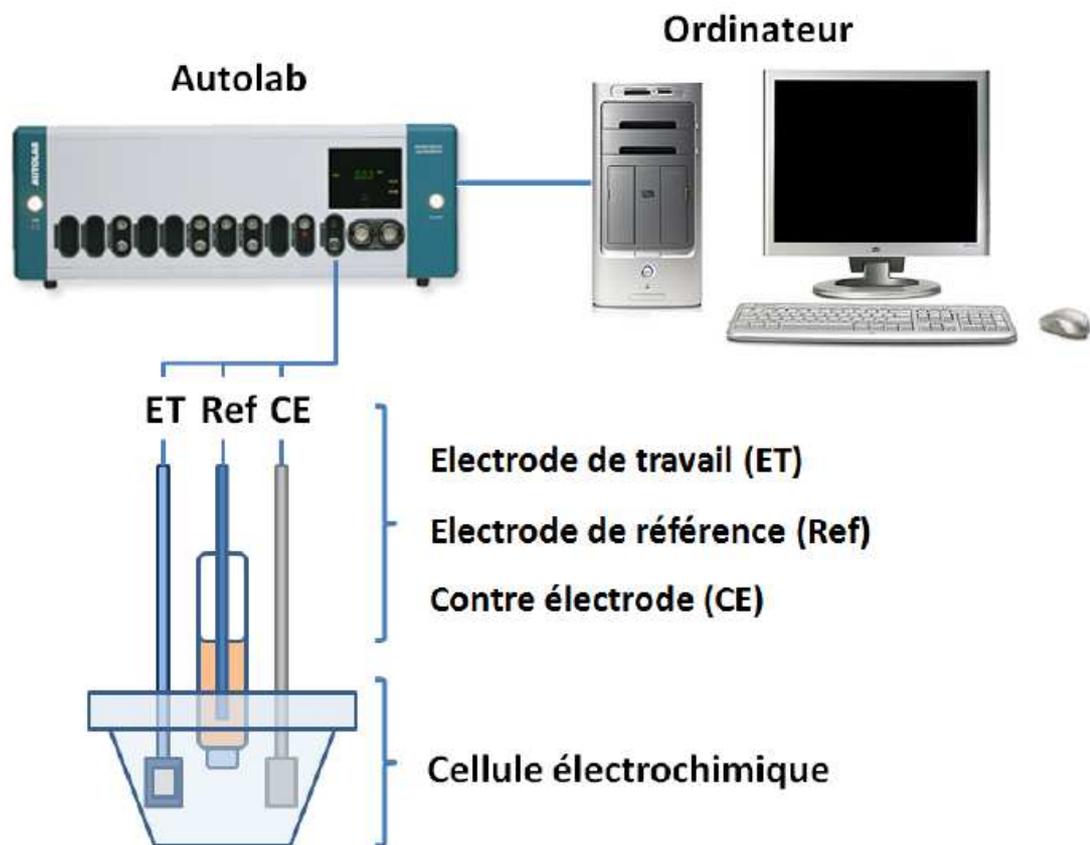


Figure IV.2 : Schéma global de l'installation

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes et comprend :

- ✓ un Autolab PGSTAT 30 (Ecochemie), piloté par un ordinateur ; l'acquisition et le traitement des données se font grâce au logiciel "General Purpose Electrochemical System" (GPES) Ecochemie version 4.9.007.
- ✓ une cellule de mesure électrochimique constituée d'une cuve en pyrex d'un volume de 500 ml surmontée d'un couvercle percé de six orifices permettant le passage des trois électrodes qui sont :

- ✓ la contre électrode : CE (ou électrode auxiliaire) qui est constituée d'une matière inerte vis-à-vis du milieu culinaire. On utilise généralement de l'or ou du platine. Nous avons choisi comme électrode une grille de platine. Elle est disposée parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Avant chaque essai, on s'assure que la surface active immergée de celle-ci est bien supérieure à celle de l'échantillon.
- ✓ l'électrode de référence ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) est une électrode au calomel saturée (ECS). Les tensions appliquées à l'électrode de travail tout au long des expériences sont mesurées par rapport à cette électrode. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est de 241 mV à 25°C. Sauf indication contraire, tous les potentiels sont mesurés par rapport à cette référence.
- ✓ l'électrode de travail (ET) est réalisée au laboratoire à partir des échantillons des ustensiles de cuisine en aluminium. Le substrat servant d'électrode de travail est enrobé dans une résine époxy ne laissant apparaître que la surface utile. Le contact est assuré sur la face arrière par une soudure utilisant de la laque d'argent et un fil électrique en cuivre protégé par un tube de verre en quartz coudé comme le montre la **Figure IV.3**. Étant donné la forte influence de l'état de surface sur la reproductibilité des mesures [5], il est important de préparer très soigneusement la surface l'électrode de travail. En général, la surface de l'électrode subit une série de polissages mécaniques sur papiers abrasifs de plus en plus fins, de granulométries 350, 600, 800, 1000, 1200 2400 puis 4000 sous un abondant courant d'eau pour rendre la surface bien lisse et brillante. L'électrode est ensuite soigneusement polie à la pâte diamantée (de 6 μm à 1 μm) sur drap pour l'obtention d'une bonne qualité de surface. Après ces deux séries de polissages les échantillons sont lavés à l'eau milli-Q. les échantillons sont ensuite facilement décollés du support pour les différentes analyses.

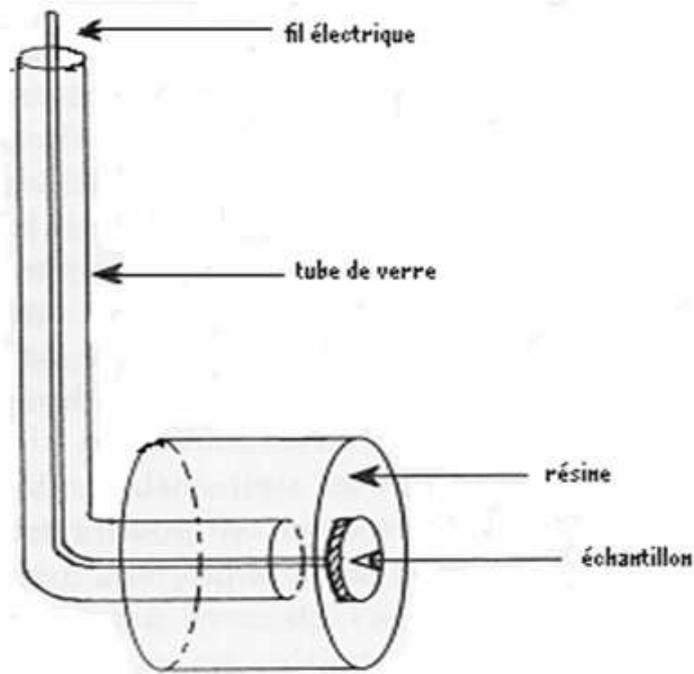


Figure IV.3 : Schéma de l'électrode de travail

II.2.2. Évolution du potentiel libre en fonction du temps

Également désigné par potentiel en circuit ouvert ou potentiel spontané ou potentiel d'abandon ou potentiel de repos ou encore libre [5]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [6]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans le cas présent par rapport à celui l'électrode au calomel saturée.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps donne une information utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [7-9]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [10 - 11]. Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps ; le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon. Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température.....) et à l'état de surface du métal.

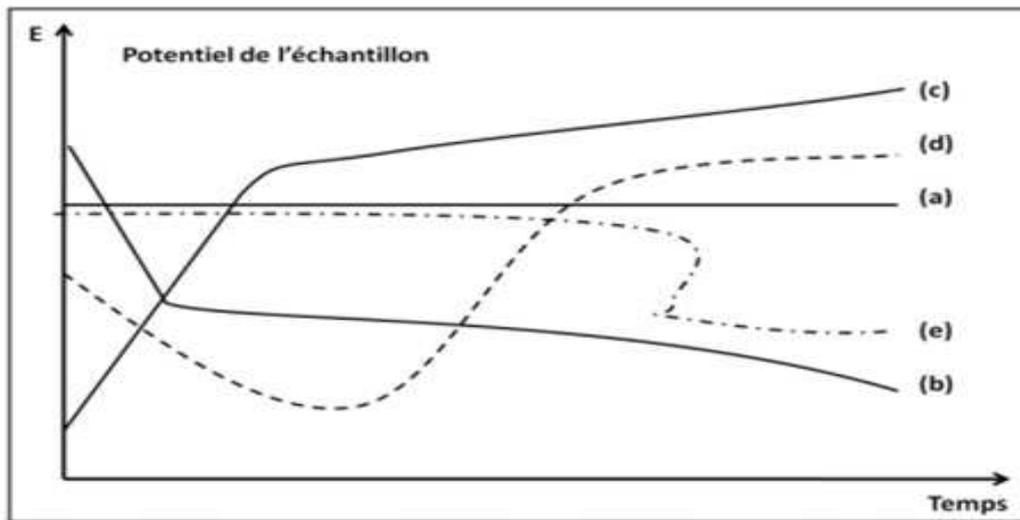


Figure IV.4 : Courbes théoriques d'évolution de potentiels d'abandon au cours du temps ^[12]

On observe plusieurs types de courbes sur la **Figure IV.4** :

- ✓ (a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- ✓ (b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- ✓ (c) le potentiel croît, dès immersion, le matériau se passive, il s'anoblit;
- ✓ (d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- ✓ (e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [12].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique [13]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Toutes les valeurs du potentiel à circuit ouvert ont été déterminées après deux (02) heures de stabilisation dans nos analyses.

II.2.3. Tracés des courbes de polarisation ou voltampérométriques

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai. La **Figure IV.5** ci-dessous donne un exemple de courbe de polarisation correspondant à un cas classique : celui d'un métal passivable. En effet, la présence du film

formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [6 - 9]. L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire $i = f(E)$ ou logarithmiques $\log i = f(E)$ [10 - 13].

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en $\mu\text{m/an}$) [14 - 15]. La détermination de V_{corr} n'a de sens que dans les cas de corrosion uniforme ou de corrosion galvanique (chapitre I), si dans ce dernier cas, il est possible de mesurer ou d'estimer les surfaces anodiques.

La courbe obtenue permet aussi de mettre en évidence la sensibilité du métal à la corrosion localisée. L'apparition de piqûres sur l'échantillon se traduit, lors du tracé à potentiel croissant, par une brutale augmentation de courant. La possibilité de repassivation spontanée est décelée à potentiel décroissant (tracé "retour").

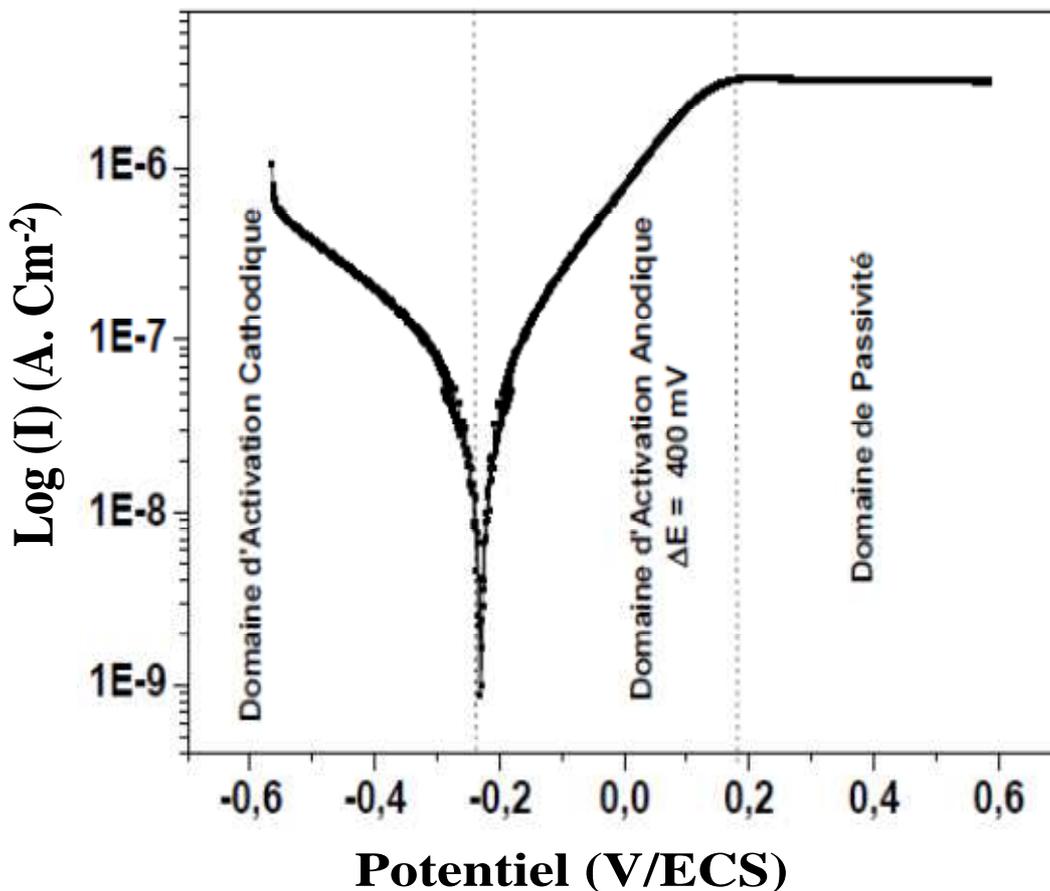
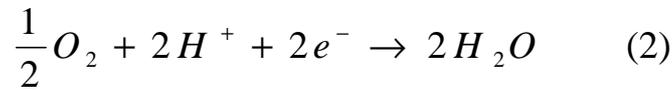
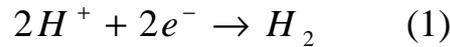


Figure IV.5: Courbe théorique de polarisation potentiodynamique théorique

On peut distinguer trois domaines de potentiel :

- le domaine d'activation cathodique où se produit la réaction de réduction d'hydrogène qui contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène :



- Un domaine d'activation anodique ($\Delta E=400$ mV), dû certainement à l'oxydation de l'aluminium :



- Un domaine de passivité ($I = 3 \mu A.cm^{-2}$) dû à la formation d'une couche protectrice.

La valeur de I_{corr} a été pour la première fois déterminée dans les publications originales de Stern et al. [16], qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Aux difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation, la 2^{ème} une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel [17]. Confère *Figure IV.6*

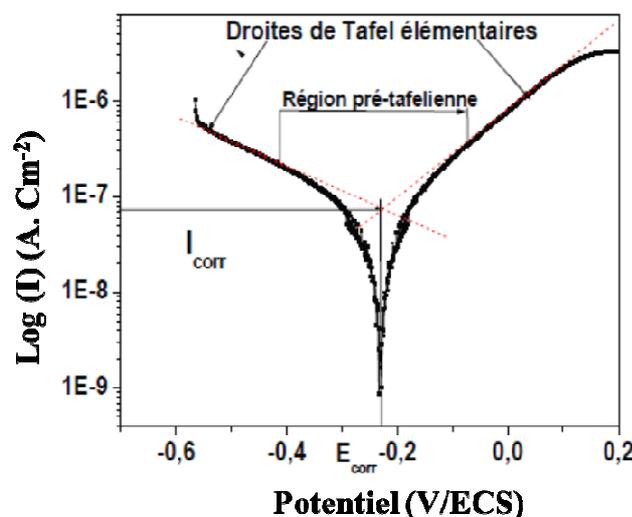


Figure IV.6: Détermination du courant de corrosion

La première méthode de Stern (méthode graphique)

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) [18]. Les processus cathodiques sont plus souvent de type tafélien que les processus anodiques [17]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la *Figure IV.7*.

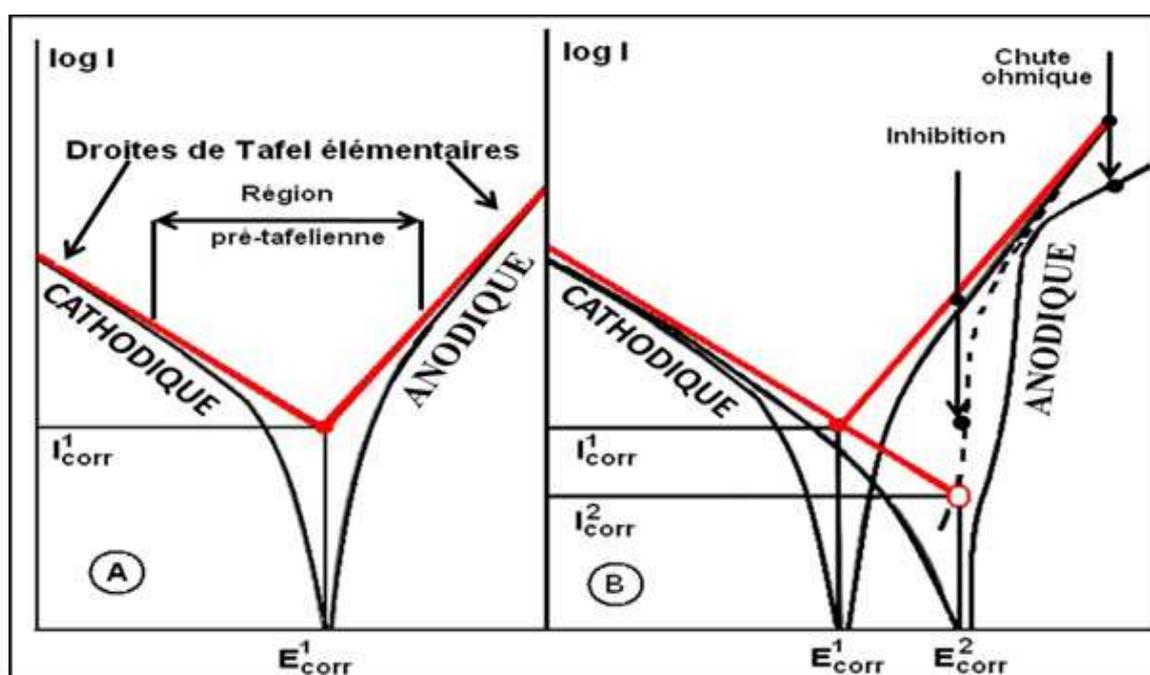


Figure IV.7 : Première méthode de Stern: A. détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log I, E$); B. lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafélienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} [17].

L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel sur la courbe ($\log I, E$) aboutit au point (I_{corr}, E_{corr}) [16]. L'ensemble de 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 [18]. Il est désormais clair que les difficultés de mise en œuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité [18] de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. L'idée qui préside

à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de E_{corr} [17-18].

Les différentes courbes qui seront présentées dans la suite de ce mémoire ont été effectuées dans un domaine du potentiel - 1000 à + 400 mV par rapport au potentiel d'abandon ($E_{corr} = \pm 10$ mV), à une vitesse de balayage de 5 mV/s après une (01) heure d'immersion en milieu alimentaire.

II.2.4. Mesure de la résistance de polarisation (RP) au cours du temps (méthode Stern et Geary)

La seconde méthode de Stern

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette seconde méthode permet de calculer le courant de corrosion I_{corr} à partir de la seule quantité mesurée R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou de -20 mV du côté cathodique par rapport au potentiel de corrosion E_{corr} [17]. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary [17], qui découle de l'équation de Butler-Volmer selon la relation ci-dessous. Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. Cette résistance de polarisation permet aussi un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon [17],

Figure IV.8.

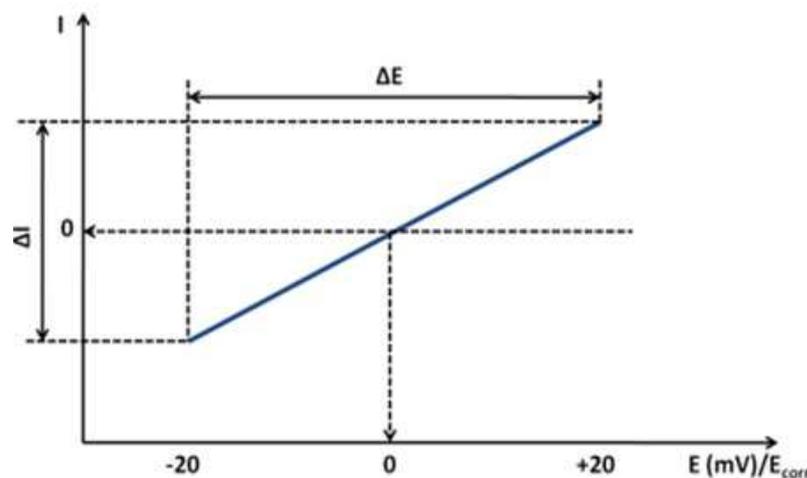


Figure IV.8 : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [12]

À partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, on peut aisément établir la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{E_{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} (\Omega.cm^2)$$

Où β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F}$$

Où **T** est la température absolue en Kelvin K, **R** est la constante des gaz parfaits, 8,314 J/mol.K, α est le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$), **F** est la constante de Faraday, 96500 C/mol, et **z** la valence du métal.

Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de I_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles [18].

Cette méthode est peu destructive et elle permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait d'une part de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part, parce que son application est limitée principalement au mécanisme d'activation [19]. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est petit: une faible R_p correspond donc à une forte vitesse de corrosion et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes. Mais 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:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Où $B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p}$ et 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. Cette relation traduit bien que la relation courant-potentiel est stationnaire et que plus la résistance de polarisation est élevée plus le courant de corrosion I_{corr} est faible [20]. **B** est appelé coefficient de Stern-Geary, variant entre 13 et 17,4 mV.dec⁻¹ pour l'aluminium ; entre 17,4 mV.dec⁻¹ et 26,1 mV.dec⁻¹ pour le fer et le zinc. Une valeur moyenne de 17,4 mV.dec⁻¹ 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 exprimée en

perte de matière sur une période donnée est alors calculée à partir de I_{corr} selon l'équation suivante:

$$V_{corr} = \frac{PE \times 10^4 \times 327 \times I_{corr}}{D} (\mu m.an^{-1})$$

Avec

PE = poids équivalent du métal à étudier de la masse atomique/ valence en g,

327 = année convertie en secondes (31536000s) divisé par 96497.8 coulombs,

10^4 = transformateur de V_{corr} (cm/an) en ($\mu m/an$),

I_{corr} = la densité de courant de corrosion ($A.cm^{-2}$),

D = masse molaire du métal.

II.3. Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser par MO, XPS ont été poli d'abord à l'aide du papier abrasif (SCI) par ordre croissant de numéro du papier abrasif (de 350 à 4000) et ensuite à la pâte diamantée de 3 μm . Entre deux étapes de polissage, avant et après attaque chimique, un nettoyage efficace avec de l'eau milli-Q, de l'acétone, puis aux ultrasons dans l'acétone, ont été effectués pour éliminer les incrustations et les produits de réactions.

L'attaque chimique de la surface polie avait un double objectif :

- ✓ éliminer la double couche superficielle d'oxyde d'aluminium susceptible d'être contaminée ;
- ✓ révéler la structure de l'alliage en éliminant la couche superficielle écrouée par polissage mécanique.

II.4. Milieux d'étude de la corrosion

Les différents milieux que nous allons utiliser pour essayer de comprendre le phénomène de corrosion se présentent comme suit:

1^{er} milieu : eau de réseau de distribution de la ville de Bruxelles (250 mL);

2^{ème} milieu : (eau de réseau de distribution publique + Sel de cuisine) titré à 9 g/L à température ambiante. C'est un sel de mer fin, iodé et fluoré de marque Baleine;

3^{ème} milieu : (eau de réseau de distribution publique + sel cuisine iodé) titré à 3 g/L et à 9 g/L, représentant respectivement les doses moyennes en sel dans le sang et des pâtes cuisinées vendues dans les supermarchés;

4^{ème} milieu : (eau de réseau de distribution publique + riz brisé), 5 g de riz brisé parfumé taiwanais dans 250 mL d'eau de réseau de distribution publique. Le riz brisé est en effet la céréale

la plus consommée au Burkina Faso, où les habitants consomment en moyenne par jour accompagnée de légumes, de poissons et de viandes;

5^{ème} milieu : (eau de réseau de distribution publique + tomate concentrée), 140 g de concentré de tomate + 250 mL d'eau de réseau publique. La concentrée de tomate comme le riz brisé est aussi utilisée au Burkina Faso pour la préparation de sauces. Celle utilisée est de marque Rochambeau;

6^{ème} milieu: la tomate fraîche pelée transformée en purée (235g). La tomate à un pH variable selon les saisons, les variétés et leur degré de maturation;

7^{ème} milieu : huile d'arachide (50 mL) raffinée portée à 150°C

La cuisine se faisant la plupart du temps à chaud, nous avons testé ces milieux à la température d'ébullition (100°C) pour simuler des conditions réelles de cuisson, sauf pour l'huile d'arachide où la température a été maintenue à environ 150°C, température préconisée par la directive 97/48/CE du conseil de l'Europe pour réaliser des tests de migration sur les emballages métalliques. Les temps de cuisson cumulés adoptés dans nos tests sont de 15 min, 30 min, et 60 min (**15 min + 15 min + 30 min**). Ils simulent le cycle thermique des aliments cuits et réchauffés au Burkina Faso. Entre chaque cycle thermique, le milieu est refroidi. Nous noterons aussi que pour compenser l'évaporation pendant la phase de cuisson, de l'eau distillée a été ajoutée périodiquement pour maintenir le volume du mélange constant et éviter ainsi une surconcentration en éléments dissous dans l'eau.

En parallèle avec ces essais en température, des tests ont été réalisés à la température ambiante dans le milieu eau de réseau de distribution publique + sel.

Afin d'éviter toutes sources de dispersion inhérentes aux tests pratiqués en milieu culinaire, le protocole expérimental suivant a été mis en œuvre:

- ✓ l'échantillon fabriqué en électrode est plongé dans un récipient en pyrex contenant l'un des milieux identifiés plus haut, et est porté à la température prévue (environ 100°C pour les autres milieux);
- ✓ à chaque cycle de cuisson (15 mn + 15 mn + 30 mn), pendant lequel des ajouts d'eau distillée ont compensé les pertes dues à l'évaporation, nous effectuons les mesures de résistance à la corrosion;
- ✓ après repos, l'échantillon étudié est de nouveau placé en milieu culinaire pour subir un nouveau cycle thermique avant d'être encore analysé;
- ✓ l'échantillon nettoyé est ensuite placé dans une étuve à 110°C, pendant une demi-heure au minimum pour enlever les traces d'humidité avant d'être pesé à la balance de précision, puis observé au microscope optique pour les différentes caractérisations.

III. Résultats expérimentaux

III.1. Analyse par Spectrométrie des Photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS en surface ont été réalisées afin de déterminer la nature des couches formées sur la surface des échantillons d'aluminium avant et après immersion dans divers milieux culinaires étudiés. Il est possible de faire des profils en profondeur (sputtering) en abrasant progressivement l'échantillon avec un faisceau d'argon. La **Figure IV.9** et la **Figure IV.10** reprennent les spectres XPS globaux déterminés sur l'échantillon No 1 et de l'échantillon No 3, après 60 min d'immersion dans les milieux : riz brisé, pâte de tomate, tomate fraîche pelée et le sel à 3g/L. Le spectre d'une surface polie est inclus à titre de comparaison. Le pic du carbone C1s (284,6 eV) a été utilisé comme référence en énergie. Onze (11) pics principaux ont été observés aux énergies respectivement de 1071,7 eV, 932,5 eV, 532 eV, 399,5 eV, 347,1 eV, 284,6 eV, 168,9 eV, 133,2 eV, 101,6 eV, 74,7 eV et 49,7 eV correspondant aux éléments : sodium, cuivre, oxygène, azote, calcium, carbone, soufre, phosphore, silicium, aluminium et magnésium.

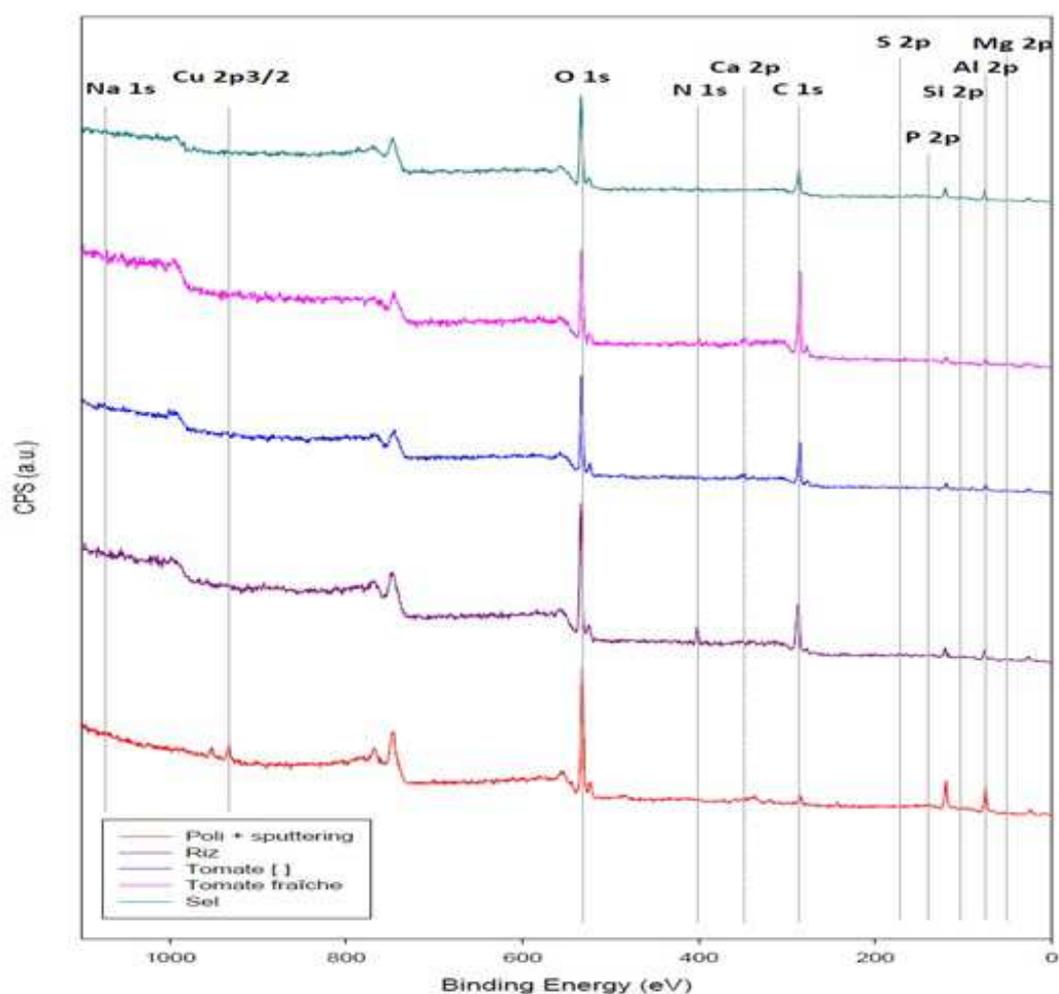


Figure IV.9 : Spectres XPS en surface de l'échantillon No 1 d'ustensile de cuisine dans les différents milieux culinaires

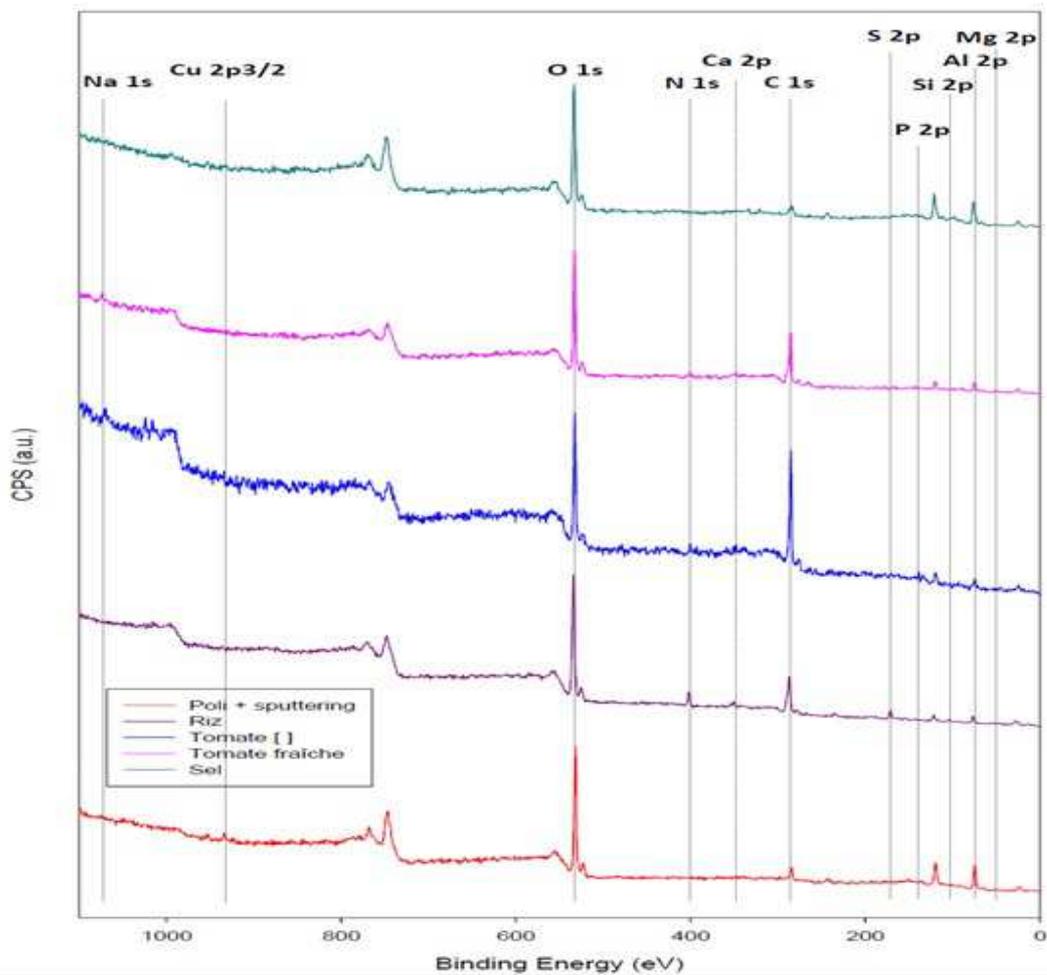


Figure IV.10 : Spectres XPS en surface de l'échantillon No 3 d'ustensile de cuisine dans les différents milieux culinaires

Après avoir déterminé les différents éléments présents à la surface des alliages d'aluminium, nous pouvons, à l'aide des spectres XPS à plus haute résolution (non montrés ici), déterminer le degré d'oxydation de certains éléments comme montré dans le **Tableau IV.1** ci-dessous.

Tableau IV.1: Composition chimique, nature des liaisons et du degré d'oxydation de ces éléments de la surface d'aluminium avant et après attaque culinaire

Identification des pics XPS	Énergie de liaison (eV)	Commentaires/sources potentielle
Al 2p	74,7	Al dans Al ₂ O ₃
Mg 2p	49,7	Mg métallique
Si 2p	101,6	Si non métallique (oxyde de silicium)
P 2p	133,2	P dans des sels tels que Na ₂ HPO ₄ ou NaPO ₃
S	168,9	S sous forme de sulfates de métaux tels que FeSO ₄ ou Fe ₂ (SO ₄) ₃
C 1s	284,6	Contamination de carbone, utilisée pour la calibration des spectres
Ca 2p	347,1	Ca sous forme de CaCO ₃ ou d'halogénures de calcium (CaX ₂)
N 1s	399,5	N sous forme d'amines (protéines, acides aminés...)
O 1s	532,0	Énergie typique pour l'Oxygène sous forme Al ₂ O ₃ :532,2 eV
Cu 2p	932,5	Cu métallique ou Cu ₂ O
Na 1s	1071,7	Na sous forme d'halogénures de sodium tel que le NaCl

La présence de ces éléments sous différents états d'oxydation provient des milieux culinaires. En effet, il s'avère que les premières couches atomiques des différents échantillons sont composées d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃, Alumine) qui est dû probablement à leur oxydation avec l'air ambiant après nettoyage. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherche.

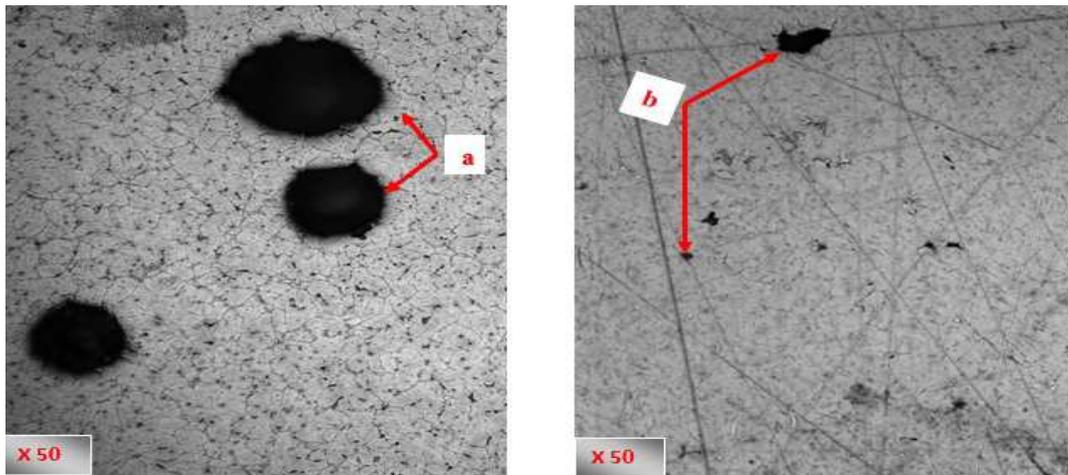
III.2. Résultats qualitatifs : étude de la microstructure des échantillons

Les alliages d'aluminium de fabrication artisanale étant difficilement classables dans les grandes familles de matériaux industriels, l'étude de leur microstructure est compliquée. Pour cette raison l'identification des constituants a été réalisée par regroupement entre les informations de l'XPS et de l'observation au microscope optique (MO) des faciès des échantillons préalablement polis, et des études bibliographiques de matériaux de compositions chimiques proches de ceux étudiés. Les principaux constituants de ces matériaux restent une matrice d'aluminium et des cristaux de silicium que l'on trouve en grande quantité dans les deux alliages de fonderie étudiés.

- **La microscopie optique**

En rappel, pour identifier les différentes phases dans nos alliages de fonderie artisanale, nous avons utilisé la Microscopie Optique. La **Figure IV.11** montre les microstructures représentatives des surfaces polies d'alliages d'aluminium du Burkina Faso,

des échantillons No 1 contenant une grande quantité de silicium et No 3 une faible quantité de silicium.

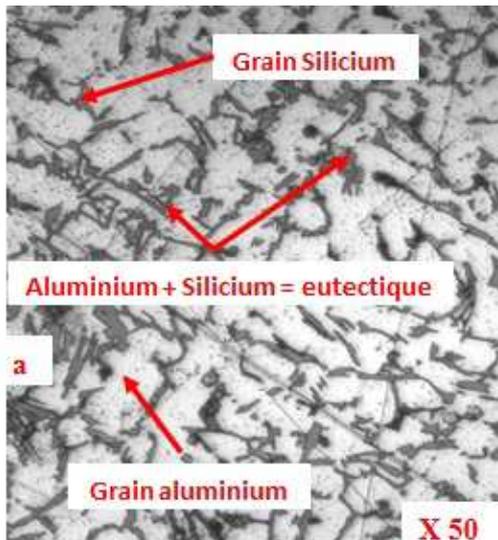


Échantillon No 1 (12,7% de Si)

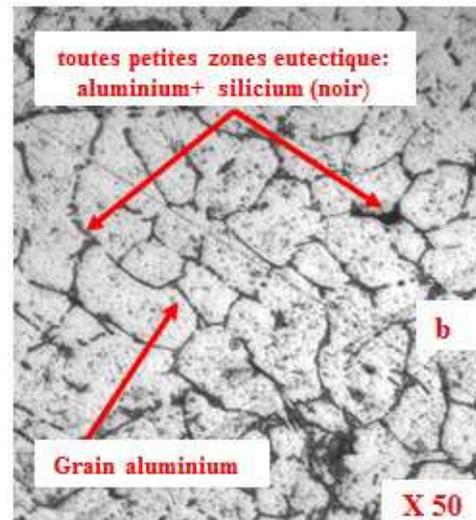
Échantillon No 3 (4,27% de Si)

Figure IV.11 : Microstructures représentatives des surfaces polies non attaquées d'alliages d'aluminium du Burkina Faso (Microscope optique) **a** et **b** pores

L'analyse micrographique des alliages d'aluminium traditionnel a porté dans un premier temps sur des surfaces polies sans attaque chimique, ensuite à des surfaces attaquées à l'acide fluorhydrique (HF) et le milieu salé. On observe distinctement, sur la **Figure IV.11** la présence de nombreuses phases (pores) réparties à la surface, de taille micrométrique. Ces pores de forme et de dimension variables sont présentes sur toute la surface analysée des échantillons No 1 et No 3 de la **Figure IV.11** (flèche). 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. Pour mieux observer ces différentes phases, on utilise le réactif de Flick. Le traitement des échantillons se fait comme nous l'avons décrit dans le **chapitre III**.



Échantillon No 1 (12,7% de Si)



Échantillon No 3 (4,27% de Si)

Figure IV.12 : Images de la microscopie optique des alliages d'aluminium du Burkina Faso après l'attaque chimique (HF 5%) illustrant les phases constituantes

L'observation de la **Figure IV.12** nous révèle la présence quasi systématique de plusieurs phases en proportions différentes sur tous les deux (02) échantillons. Ces phases sont :

- ✓ un fond clair qui occupe 80 à 90% de la zone observée correspond à la matrice d'aluminium ;
- ✓ des zones de couleur noire très rependues dans les deux échantillons indiquant probablement la virulence de l'attaque de Fluorure d'Hydrogène (HF) faisant apparaître le silicium sous forme de petites lamelles en noir;
- ✓ des lignes sombres composées d'un réseau de fines particules eutectiques dispersées dans la matrice d'aluminium.

Les lignes sombres révèlent la présence de la phase silicium (Si), qui joue le rôle d'entailles (fissures internes) dans la solution solide α plastique, les propriétés mécaniques de cette structure α sont faibles [1].

En effet, la littérature affirme que plus près de l'alliage eutectique, se trouvent le plus souvent des cristaux primaires de silicium, c'est à dire, qu'il y a accumulation (excès) de cristaux de silicium, qui ne sont pas fondus ; et lors de la recristallisation, ils agissent comme germes cristallins pour la cristallisation du silicium, ce qui engendre la présence des zones de couleur noire dans les échantillons [21 -25]. En plus, la quantité de silicium présente dans les différents échantillons conditionne dans une large mesure la microstructure des alliages étudiés. Au vu de ce qui précède, l'artisan doit procéder à un tri important des déchets riche en silicium en regroupant les déchets par famille.

Avant d'entamer l'étude systématique de la résistance à la corrosion des échantillons en milieux culinaires, des tests préliminaires ont été réalisés dans différents milieux afin de saisir, de façon qualitative la dégradation des matériaux. Les résultats présentés ici permettent aussi de tester la validité de la méthode d'évaluation de la corrosion sur les échantillons par le suivi des modifications de surface de ces derniers :

- ✓ Les échantillons No 1 et No 3 plongés à la température ambiante dans le milieu eau + sel à 3g/L et 9g/L se dégradent au cours du temps comme le montre les *Figures V.13 et V.14*.

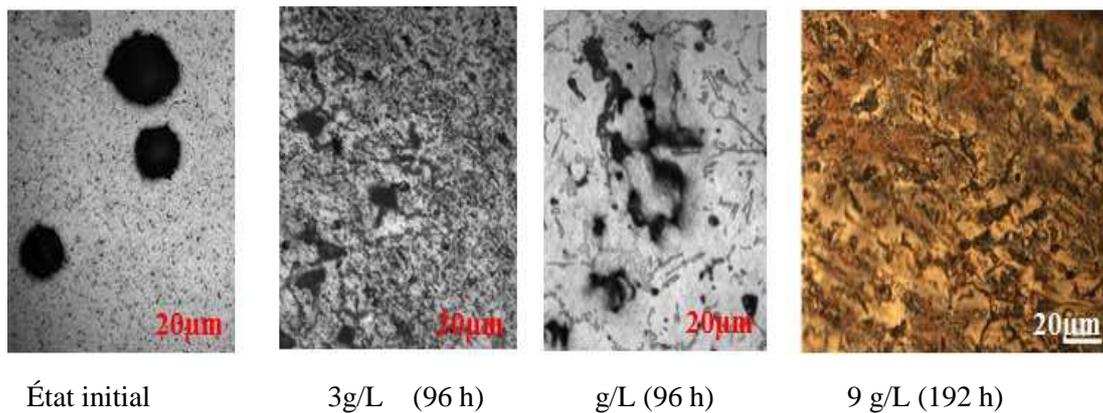


Figure IV.13: Observation au Microscope optique de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau public + sel à la température ambiante

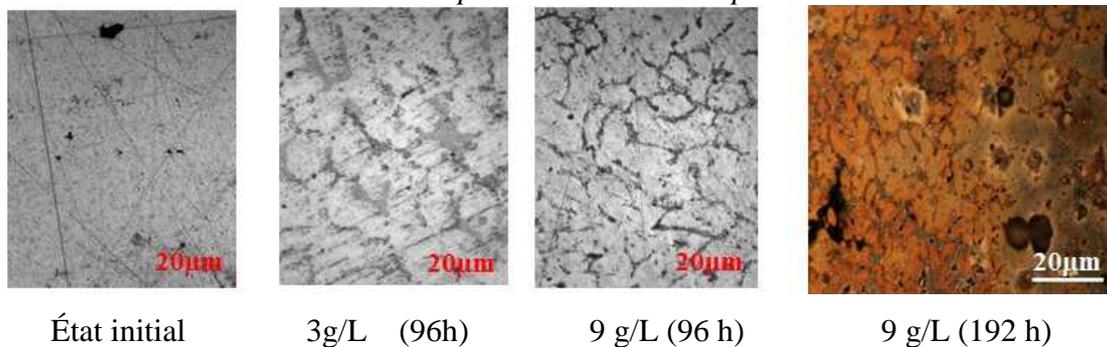
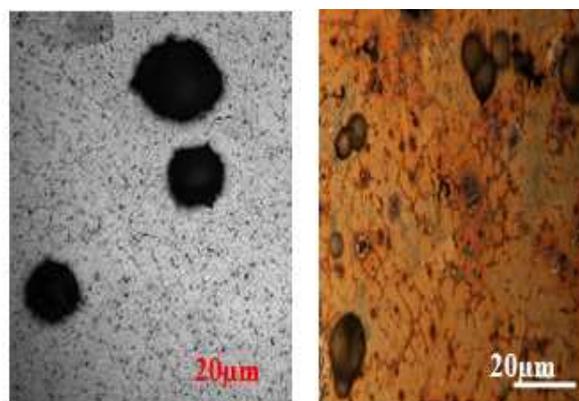


Figure IV.14: Observation au Microscope optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau public + sel à la température ambiante

Au bout de 96 heures, la corrosion commence à se manifester par attaque préférentielle de la matrice d'aluminium dans les deux échantillons et après 192 heures, quelques piqûres sont observables. L'échantillon No 1 est plus attaqué et cela est probablement dû à la présence d'une grande quantité de silicium. Ces mêmes zones observées avant et après le test, montrent une attaque du matériau au niveau des lignes de silicium et laissant à croire que la matrice d'aluminium a subi une attaque préférentielle.

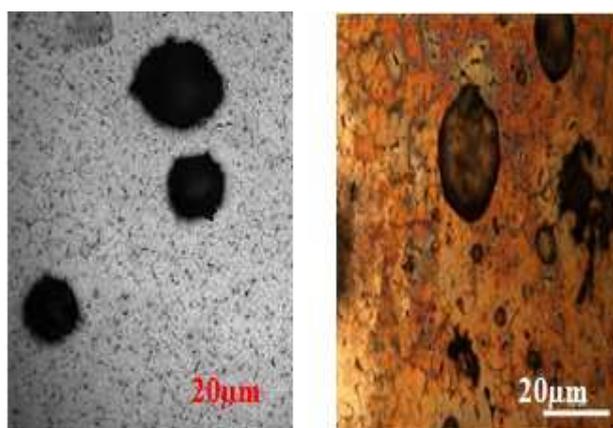
- ✓ L'échantillon No 1 immergé dans le milieu eau sel (3 g/L et 9 g/L) porté à ébullition pendant 60 minutes montre une rapidité de dégradation de la surface comme l'illustre la *Figure IV.15* et *Figure IV.16* ci-dessous.



État initial

Après 60 min

Figure V.15: Observation au M.O de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau public + sel (3 g/L) porté à ébullition ébullition pendant 60 minutes



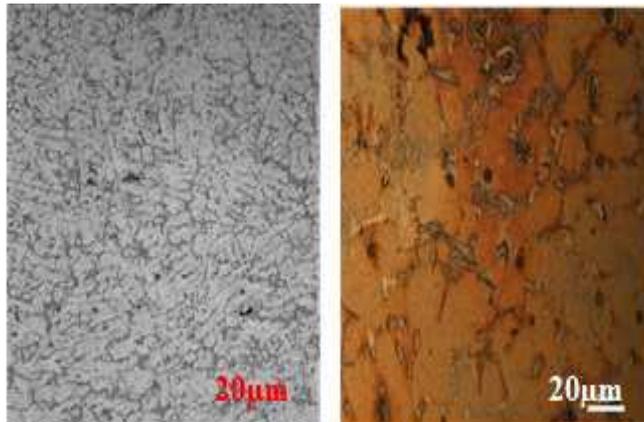
État initial

Après 60 min

Figure V.16: Observation au M.O de la corrosion de l'échantillon No 1 dans le milieu eau de réseau public + sel (9 g/L) porté à ébullition pendant 60 minutes

Les mêmes zones, photographiées avant et après ce test, montrent une attaque du matériau au niveau des joints de grains (silicium) et des composés intermétalliques, laissant penser que la matrice d'aluminium a subi une attaque préférentielle.

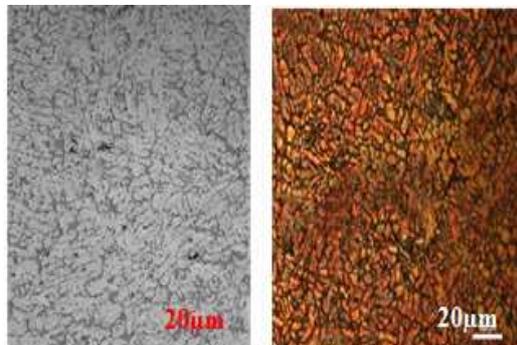
- ✓ L'échantillon No 3 plongé dans une solution sel à 3 g/L porté à ébullition montre de façon encore plus évidente, une corrosion du matériau dans la matrice d'aluminium autour des lignes sombres de silicium et des composés intermétalliques (*Figure IV.17*).



État initial

Après 60 min

Figure IV.17: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau public bouillant (3 g/L) pendant 60 minutes

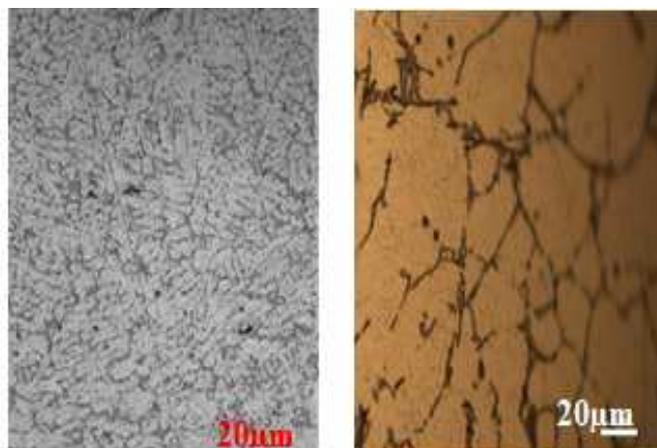


État initial

Après 60 min

Figure IV.18: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3 dans le milieu eau de réseau public + riz brisé porté à ébullition pendant 60 minutes

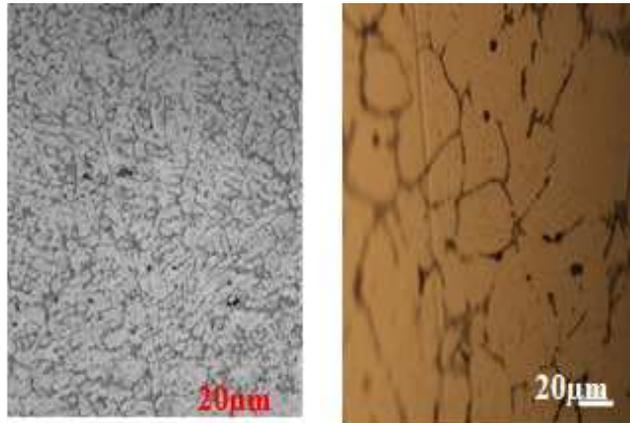
L'expérience faite avec l'échantillon No 3, mais dans les milieux eau + riz brisé, tomate concentrée et la tomate fraîche pelée porté à ébullition présente les mêmes caractéristiques (**Figure IV.18, Figure IV.19 et Figure IV.20**).



État initial

Après 60 min

Figure IV.19: Observation au Microscopie de la corrosion de l'échantillon No 3
Dans le milieu concentré de tomate porté à ébullition Pendant 60 minutes



État initial

Après 60 min

Figure IV.20: Observation au Microscopie Optique de la corrosion de l'échantillon No 3
dans le milieu tomate fraîche pelée porté à ébullition pendant 60 minutes

En conclusion, à l'issue de quelques tests préliminaires, nous constatons que les alliages artisanaux du Burkina Faso sont inertes face aux aliments avec lesquels ils entrent en contact et nous remarquons des conséquences importantes sur la microstructure, plus particulièrement au niveau des interfaces entre l'aluminium et les autres phases.

Résultats de l'étude électrochimique du comportement à la corrosion en milieu culinaire des ustensiles de cuisine dans les différents milieux de cuisson

Afin de déterminer le comportement à la corrosion, nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires classiques suivantes :

- ✓ Perte de masse ;
- ✓ Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps ;
- ✓ Tracés potentiodynamiques ;
- ✓ Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation R_p au cours du temps.

Le comportement électrochimique des alliages d'aluminium (échantillons No 1 et No 3) dans divers milieux culinaires a été effectué. L'étude des pertes de masse de l'aluminium témoin a été étudiée aussi dans les mêmes milieux. Tous les essais effectués sur les alliages ont été faits sur des échantillons préparés à partir d'ustensiles de cuisine au moment de la coulée.

IV.1. Pertes de masse

Les mesures des pertes de masse des échantillons (échantillon No 1 et No 3) ont été réalisées, après des temps de cuisson cumulés de 15 min, 30 min et 60 min déjà décrites. Les

courbes d'évolution des pertes de masse cumulées des différents échantillons dans divers milieux sont représentées **Figure IV.21**. Le milieu eau + sel 9g/L n'a pas été retenu pour ces tests quantitatifs, car notre objectif était de nous rapprocher des conditions de cuisine au Burkina Faso (Ouagadougou). Les incertitudes des mesures sont évaluées à $\pm 0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

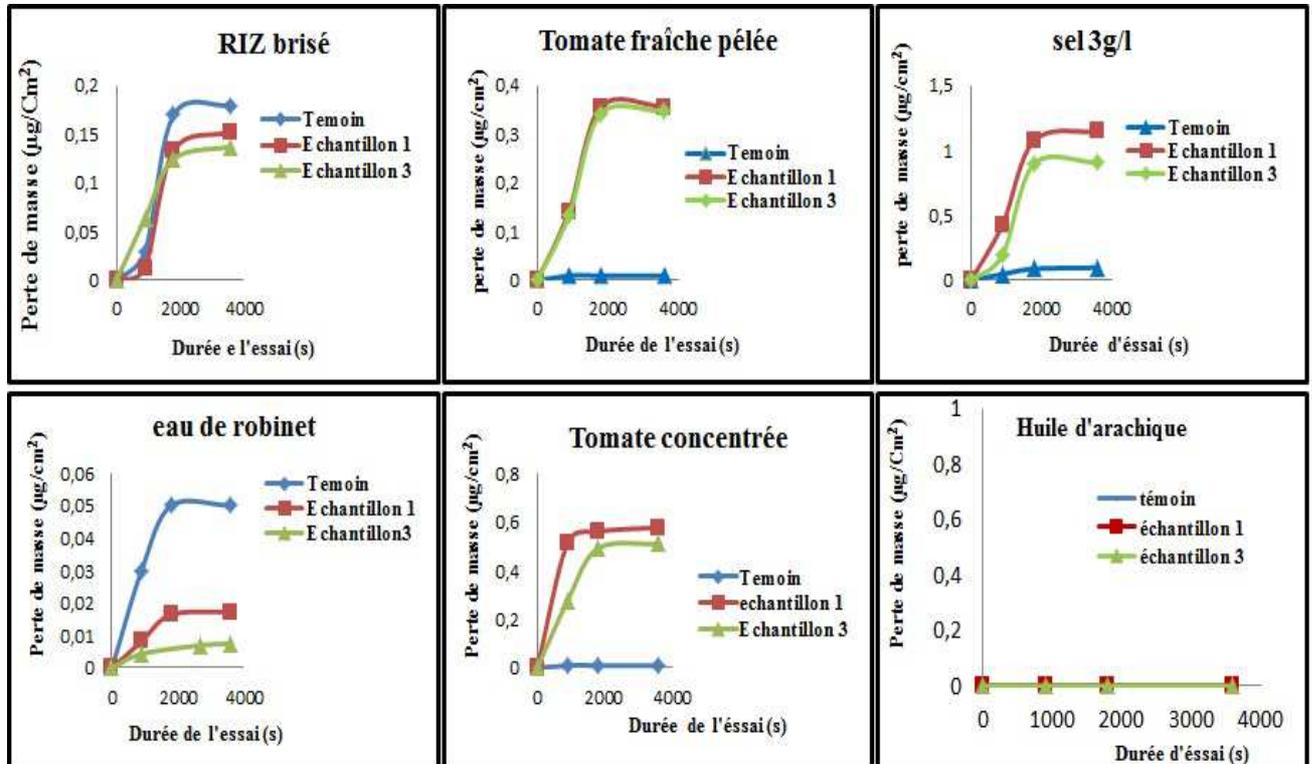


Figure IV.21 : Courbes d'évolution de la perte de masse calculée en fonction du temps de cuisson dans les différents milieux étudiés portés à ébullition

L'analyse des courbes d'évolution des pertes en masse permet de conclure que :

- ✓ la perte de masse augmente régulièrement en fonction du temps dans les milieux les plus agressifs qui sont les milieux tomate concentrée ; eau + sel; tomate fraîche pelée ; riz brisé+ eau et eau de réseau public;
- ✓ le milieu tomate concentrée présente la plus grande perte en masse contrairement aux autres milieux, par conséquent, est le plus agressif ;
- ✓ nous n'avons pas observé de perte en masse dans les milieux huile d'arachide avec les moyens employés;
- ✓ comparativement à l'échantillon No 1, l'échantillon No 3 présente une meilleure résistance à la corrosion alors que l'échantillon témoin contre toute attente, a la plus grande perte de masse dans certains milieux culinaires.

- ✓ à l'issue de cette analyse, nous constatons que la résistance à la corrosion des alliages issus du recyclage est gouvernée par la nature du milieu alimentaire (le milieu huile d'arachide n'est pas corrosif alors que les milieux eau + riz brisé, Tomate concentrée et tomate Fraiche pelée sont plus corrosifs), par la composition des alliages et par la structure micrographique. Par contre, ce sont les milieux aqueux (solution) qui sont à la base des différentes dégradations de surface les plus importantes. La corrosion aqueuse semble être à l'origine du mécanisme de la corrosion, car la mise en solution des alliages d'aluminium est donc possible au contact du milieu culinaire.
- ✓ les courbes de perte en masse des échantillons dans les différents milieux de corrosion (*Figure IV.21*) présentent une même allure générale faisant apparaître un premier stade (15 min) pendant lequel la perte de masse est rapide, puis un deuxième stade où l'évolution de la variation de la masse en fonction du temps est stable dans certains milieux.
- ✓ le premier stade est lié en partie au décrochement de quelques particules solides de la surface polie des échantillons, provenant de l'opération de fonderie et non éliminées par les opérations de nettoyage, mais aussi à la formation de piqûres dont le développement est assez rapide en début d'essai suite au cantonnement des produits de corrosion (piqûres par différence de potentiel électrolytique).
- ✓ le deuxième stade fait apparaître de différences significatives (compte tenu des incertitudes) entre les vitesses de corrosion, des milieux les plus agressifs, les milieux eau + riz brisé, tomate fraîche pelée, tomate concentrée et du témoin dans le milieu eau de réseau public, comme le montre le *Tableau IV.2*.

Tableau IV.2: Vitesse de dégradation de la surface des échantillons dans les différents milieux entre l'état de 15 mn et l'état 60 mn soit après 45 mn de corrosion

Vitesse de corrosion (µg/an)	Échantillon 1	Échantillon 3	Témoin
Milieu riz brisé	23,33 ± 0,001	19,35 ± 0,001	24,01
Milieu tomate concentrée	306,1 ± 0,001	172,56 ± 0,001	305,98
Milieu sel iodé 3g/L	483,5 ± 0,001	327,40 ± 0,001	492,54
Milieu eau de distribution publique	4,68 ± 0,001	1,30 ± 0,001	4,65

Plusieurs aspects intéressants apparaissent :

IV.1.1. Influence de la composition chimique des alliages

Celle-ci apparaît sur les pertes de masse brutes à l'issue du test de corrosion de 60 min, mais aussi sur les vitesses de corrosion dans les milieux riz brisé, tomate concentrée, sel (3g/L). Nous remarquons que l'échantillon No 3 présente globalement la meilleure résistance à la corrosion et ceci dans les différents milieux. L'échantillon témoin est quant à lui le moins résistant (en dépit de la conformité du matériau par rapport aux normes européennes). L'échantillon No 1 a un comportement intermédiaire qui se rapproche de celui de l'échantillon No 3 (*Tableau IV.2*).

À la lumière des mécanismes de corrosion et compte tenu de la composition chimique des échantillons, nous pouvons montrer le rôle particulier des divers éléments.

- ✓ la quantité de silicium présente dans les alliages conditionne le nombre de sites de corrosion de l'aluminium. Plus elle est importante et plus la perte de masse sera conséquente. Ce constat est mis en évidence en comparant les résultats des échantillons No 1 et No 3. Le cuivre et le fer jouent ici un rôle secondaire masqué par celui du silicium.
- ✓ lorsque la quantité de silicium est faible (cas de l'échantillon témoin), le rôle du fer devient prépondérant et les nombreuses particules de composés intermétalliques à base de fer constituent autant de sites de corrosion dans le matériau.

IV.1.2. Influence du milieu

Les pertes de masse mesurées montrent peu d'influence de la teneur en sel de cuisine dans l'eau, compte tenu de la courte durée de nos essais et de l'incertitude sur nos mesures. De même, l'huile d'arachide (*confère Figure IV.21*), pour les mêmes raisons, n'a pas d'effets mesurables sur nos échantillons.

La tomate (concentrée et fraîche), a causé de dégradations significatives. Car ce fruit a une forte acidité. La provenance et la saison peuvent être responsables d'une modification de l'acidité de ces produits (le pH des solutions avec la tomate fraîche était autour de 4,6 tout le long de notre expérimentation). Les tests sur le concentré de tomate ont causé plus d'effets sur nos échantillons, son pH n'est pas trop différent de celui de la tomate fraîche. Les acidités de ces deux produits sont donc probablement équivalentes, ce qui est sûrement encore une conséquence de leur origine et de leur mode de culture.

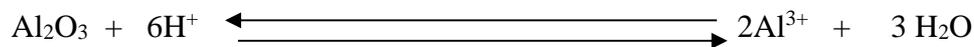
La cuisson du riz brisé révèle être une opération peu agressive pour l'échantillon le plus chargé en silicium contrairement à ce qui est affirmé dans la littérature [23].

IV.2. Le transfert de matière (éléments chimiques) aux aliments

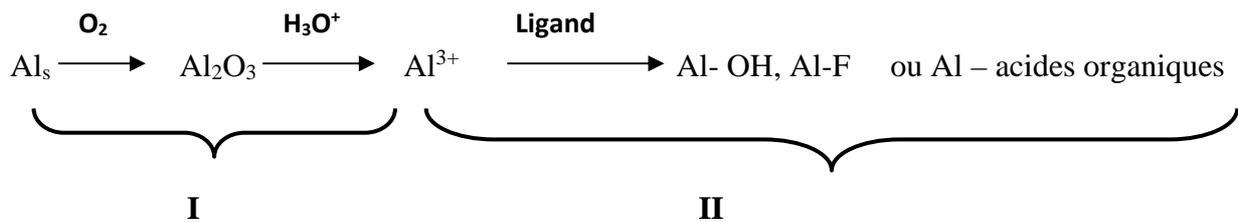
Le transfert de matière comporte deux aspects :

- ✓ la corrosion par l'opération chimique ou électrochimique d'attaque du matériau par le milieu étudié, que nous venons de voir ;
- ✓ le passage des produits de corrosion dans l'aliment, aspect que des auteurs [26] ont particulièrement étudié, sachant que la quantité d'éléments métalliques ingérée par l'intermédiaire des aliments est le point le plus important.

Dans ce contexte, le contact de l'aluminium avec des aliments, Shuping Bi [25] a proposé un modèle permettant de décrire le transfert de matière du métal vers l'aliment. Celui-ci repose sur l'équilibre chimique suivant :



Le processus de transfert se fait en deux temps respectant le schéma suivant :



Dans un premier stade, des ions aluminium sont libérés sous l'effet d'une réaction chimique ou électrochimique de l'aluminium solide (Al_s) et de sa couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) avec le milieu environnant. Ce processus est activé par la présence d'ions H_3O^+ . Dans un second stade, les ions aluminium, libérés par les réactions précédentes, se complexent avec les ions du milieu environnant qui régulent ainsi les réactions du stade I. Cette complexation se fait avec les acides gras et organiques contenus dans les aliments tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide acétique, etc. ainsi qu'avec d'autres ions présents dans le milieu (OH^- , $\text{F}^- \dots$).

L'exploitation qualitative du modèle tend à prouver que la mise en solution de l'aluminium dépend de la concentration en ions H_3O^+ donc du pH du milieu, et de sa faculté à absorber les ions Al^{3+} issus de la corrosion du métal par le mécanisme de complexation évoqué. La présence de cuivre, de zinc et surtout d'aluminium, principal élément concerné par la corrosion, en quantités très faibles voire à l'état de traces dans les milieux alimentaires analysés, laisse supposer que le phénomène de corrosion et d'attaque chimique ou

électrochimique du stade I dans le modèle de Shuping Bi, n'a pas pu se développer. Ce résultat n'est pas en accord avec les pertes de masse mesurées.

IV.3. Étude du comportement à la corrosion

Dans ce chapitre, l'étude du comportement à la corrosion a été réalisée par des méthodes électrochimiques. Les mesures électrochimiques consistent en des suivis du potentiel en circuit ouvert (OCP), des relevés de courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation $I = f(E)$ ont été tracées pour les milieux d'étude après stabilisation du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre (-1000 et 400 mV/Hg/Hg₂Cl₂) avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

IV.3.1. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu eau du réseau local.

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ un milieu de l'eau du réseau local;
- ✓ température ambiante ($t=22^{\circ}\text{C}$) ;
- ✓ pH= 6,8 en moyenne

IV.3.1.1. Évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction de la durée d'immersion

Le pH de la solution est 6,8. L'évolution du potentiel à circuit ouvert de corrosion (potentiel mixte ou libre) 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. Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon des échantillons No 1 et No 3 immergés dans l'eau de distribution publique en fonction du temps. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau IV.3**. Toutes les valeurs du potentiel à circuit ouvert ont été déterminées après deux (02) heures de stabilisation dans nos analyses.

Tableau IV.3 : Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau en fonction du temps

Temps de cuisson (min)	0	15	30	60
OCP (mV/ECS) échantillon No 1	-405	-389	-357	-412
OCP (mV/ECS) échantillon No 3	-443	-424	-419	-419

Il apparaît clairement que le potentiel des échantillons No 1 et No 3 immergés dans l'eau de distribution publique augmente d'abord puis manifeste une certaine stabilité au-delà de 45 minutes de cuisson. L'aluminium se dégrade d'abord en libérant les ions Al^{+3} dans la solution. Ces derniers réagissent avec le milieu en formant le film passif composé de produits insolubles d'oxydes. La surface du matériau est alors anoblée.

IV.3.1.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu eau de distribution publique de la ville de Bruxelles

La *Figure IV.22* présente les courbes de polarisation des échantillons No 1 et No 3 obtenues dans le milieu eau de réseau public de la ville de Ouagadougou. Toutes les courbes ont été tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique, quel que soit le milieu considéré, directement après immersion et cuisson dans le milieu pour éviter toute dégradation de la surface avant la polarisation.

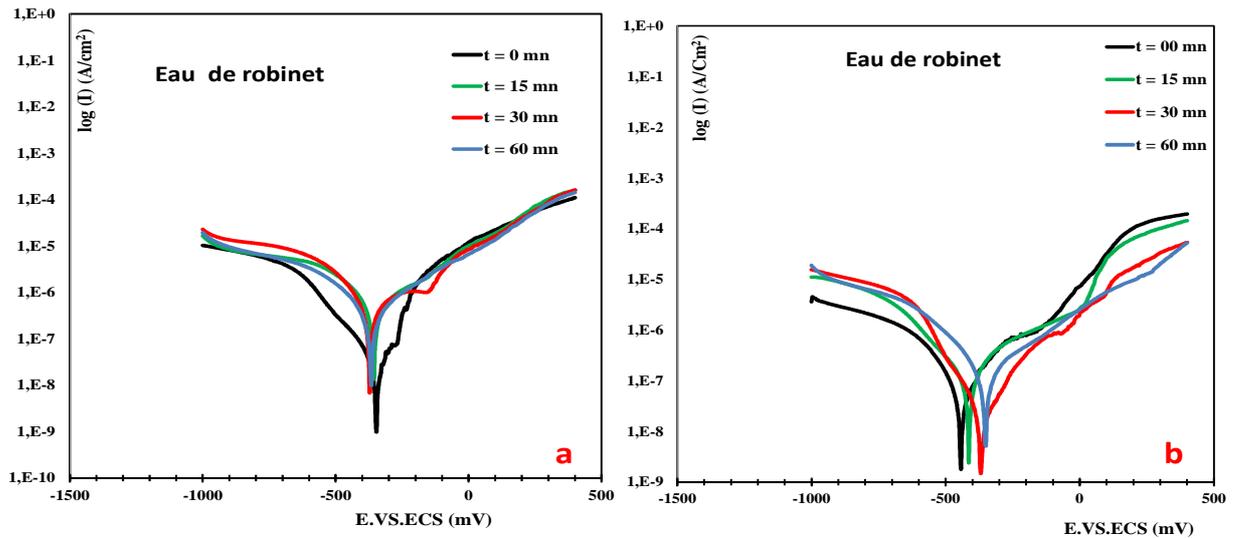


Figure IV.22 : Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau de réseau public: (a) échantillon No 1 ; (b) échantillon No 3.

Les courbes obtenues (*Figure IV.22*) montrent que le comportement des alliages (échantillon No 1 et No 3) en milieu eau de réseau public est régi globalement par un mécanisme d'activation. Ainsi le potentiel de corrosion (E_{cor}) et la densité de courant de corrosion (I_{cor}) sont mesurés à partir des tracés de Tafel pour lesquels les branches anodiques et cathodiques montrent que la réaction de corrosion est sous contrôle thermodynamique.

Nous observons que le courant de corrosion augmente dans l'échantillon No 1 avec le temps de cuisson et le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs moins nobles c'est-à-dire vers des valeurs plus négatives. À soixante (60) minutes de cuisson cette tendance est plus faible peut-être à cause de la quantité d'oxygène dissous qui se réduit sérieusement. Contrairement à l'échantillon No 1, l'échantillon No 3 a un potentiel de corrosion déplacé vers des valeurs plus nobles (plus positives). L'allure générale des courbes obtenues permet d'observer deux domaines distincts :

- ✓ Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H_3O^+ avec dégagement d'hydrogène.

✓ Le domaine anodique dû à la dissolution du métal dans le milieu considéré.

La surface métallique s'anoblit avec la durée d'exposition par la formation dans le milieu d'un film passif protecteur composé de hydrargilites $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans l'échantillon No 3. Les éléments d'addition dans nos échantillons peuvent avoir une influence sur la tenue à la corrosion (l'effet bénéfique du Si, Mg a été souligné dans la littérature [21]). La présence du magnésium à la surface métallique des alliages d'aluminium a été mise en évidence par analyse du film d'oxyde. Les ions Mg^{2+} forment du méta-aluminate de magnésium (MgAlO_2) à l'interface métal-électrolyte. Ce composé, étant moins soluble, se précipite à la surface métallique et conduit à la stabilité du film d'oxyde [27]. La présence de ces ions favorise la passivation de l'alliage et réduit sa sensibilité à la piqûration. Les ions de magnésium, absorbés à l'interface métal- électrolyte ont tendance à se précipiter sous forme d'hydroxydes sur les sites cathodiques. La réaction de réduction de l'eau peut donc être freinée, entraînant une diminution de la vitesse de corrosion. Ceci est remarquable sur la courbe de polarisation par la présence d'un domaine passif.

IV.3.1.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson

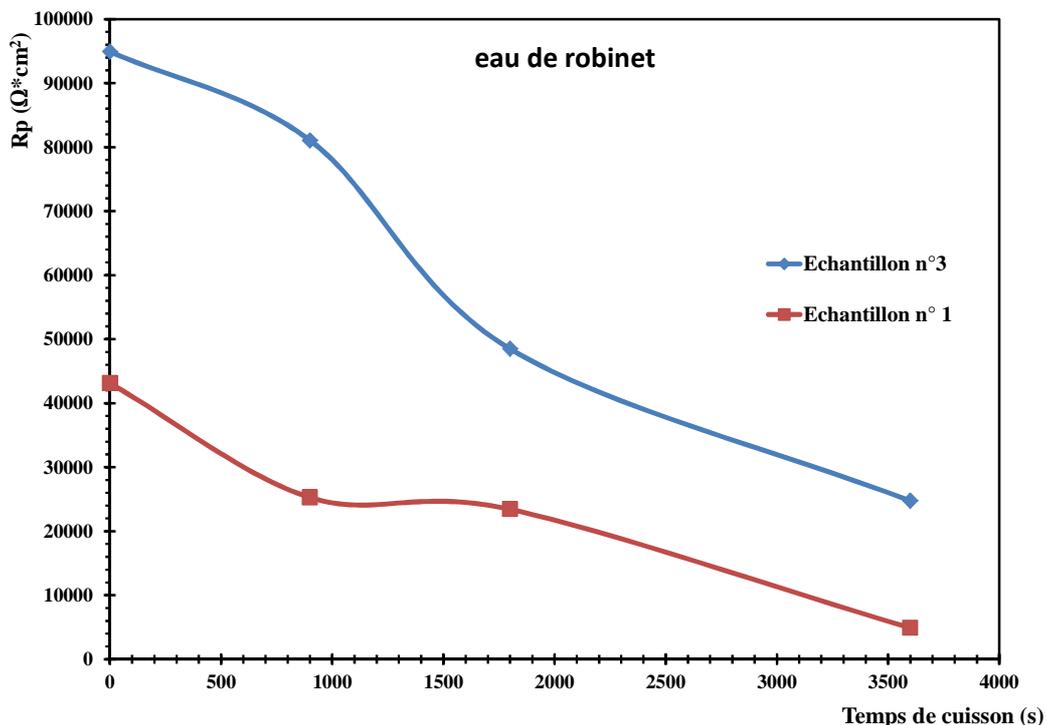


Figure IV.23 : Évolution de la R_p en fonction du temps de cuisson dans le milieu eau de réseau public.

La **Figure IV.23** montre l'évolution de la résistance de polarisation dans le milieu eau de réseau public. Pour les deux alliages étudiés, on observe diminution de la résistance de

polarisation en fonction du temps. Ce qui correspond à une vitesse de corrosion en augmentation. Cette diminution de la résistance de polarisation montre l'effet néfaste du milieu sur les alliages d'aluminium (échantillons No 1 et No 3).

IV.3.2. Comportement électrochimique des 'échantillons No 1 et No 3 en milieu eau réseau public + riz brisé

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ un milieu de riz brisé (5g dans 250 ml d'eau) ;
- ✓ température ambiante ($t=22^{\circ}\text{C}$) ;
- ✓ $\text{pH}= 4,6$ en moyenne

IV.3.2.1. Évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de cuisson

Sur la **Figure IV.24**, nous pouvons voir un exemple d'enregistrement obtenu pendant 900 secondes d'immersion.

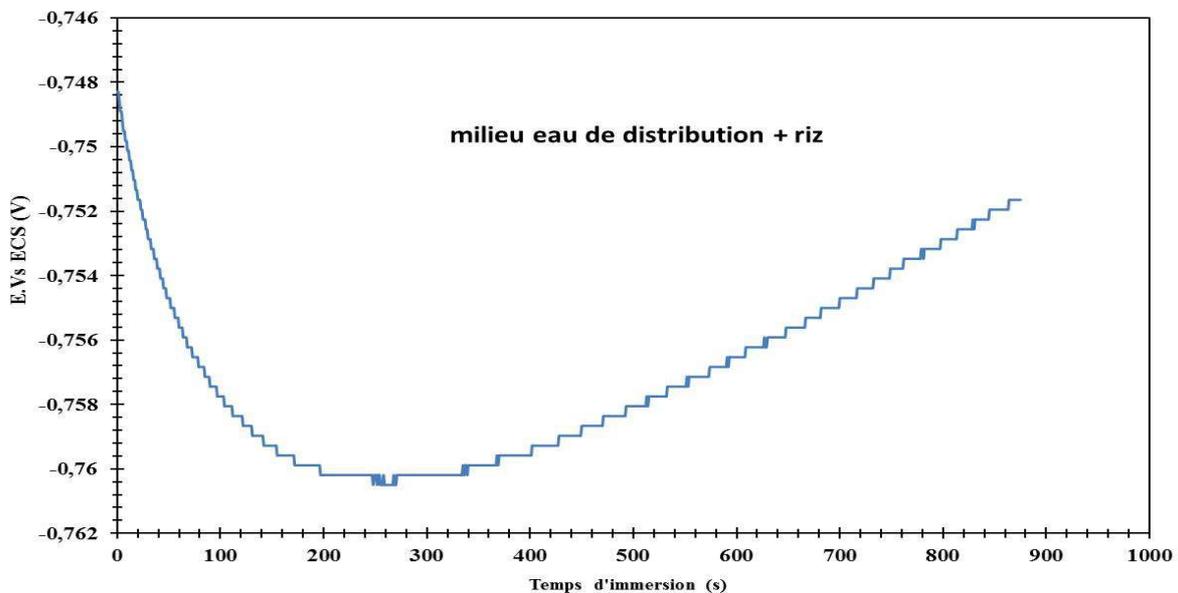


Figure IV.24 : Suivi du potentiel libre dans un mélange eau + riz brisé

Le **Tableau IV.4** représente l'évolution du potentiel d'abandon des échantillons No 1 et No 3 immergé dans le mélange eau + riz brisé.

Tableau IV.4 : Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau + riz brisé en fonction du temps de cuisson

Temps de cuisson (min)	0	15	30	60
OCP (mV/ECS) échantillon No 1	-746	-715	-574	-556
OCP (mV/ECS) échantillon No 3	-628	-533	-847	-858

Nous observons dans ce milieu que le potentiel à circuit ouvert est déplacé vers des potentiels moins nobles pour l'échantillon No 3, mais par rapport à l'échantillon No 1 la surface métallique s'anoblit avec la durée de cuisson. Ceci indique que l'échantillon No 1 dans le milieu eau + riz brisé est passivable et est doté d'une certaine protection [28]. Cette passivation est due à la présence des acides aminés détectés par l'XPS dans le milieu.

IV.3.2.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu eau + riz brisé

La **Figure IV.25** présente les courbes de polarisation obtenues dans le milieu eau + riz brisé pendant différents temps de cuisson. Les valeurs des potentiels de corrosion, densités du courant, de la résistance de polarisation et de la vitesse de corrosion, tirées de la loi de Tafel, autour du potentiel d'abandon sont regroupées dans les **Tableaux IV.6 et IV.7**.

Sur la **Figure IV.25** ci-dessous, on peut observer que, toutes les courbes de polarisation des échantillons No 1 et No 3 présentent la même allure générale avec des potentiels de corrosion dans le milieu eau + riz brisé pendant des temps de cuisson bien déterminés.

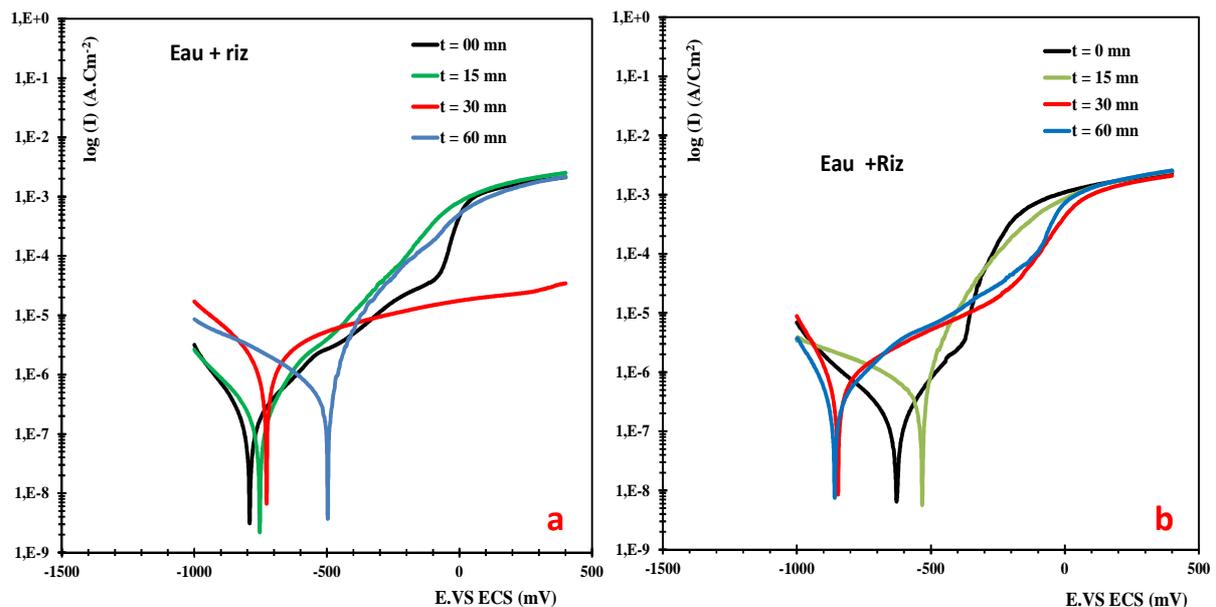


Figure IV.25: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau + riz brisé : (a) échantillon No 1 ; (b) échantillon No 3.

La **Figure IV.25** montre une influence négative du milieu sur l'échantillon No 1. On observe aussi dans ce milieu que toutes les courbes présentes un domaine de passivation qui est plus important pour l'échantillon No 3. Par conséquent lorsque le temps de cuisson augmente, les densités de courant cathodiques augmentent. On notera en particulier que la densité de courant cathodique est très faible à la température ambiante.

Tableau IV.5 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau + riz brisé de l'échantillon No 1

Riz brisé + Eau	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Temps (mn)	Échantillon No 1	Échantillon No 1	
0	-792	0,795	45075
15	-754	0,546	17380
30	-728	0,212	8468
60	-497	0,160	8306

Tableau IV.6: Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau + riz brisé de l'échantillon No 3

Riz + Eau	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
Temps (min)	Échantillon No 3	Échantillon No 3	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
0	-628	0,1295	45855
15	-533	0,694	38916
30	-847	0,4063	18486
60	-858	0,1957	13650

L'examen des **Tableaux IV.5 et IV.6**, nous notons que l'échantillon No 1 plongé dans le milieu eau + riz brisé, a une densité de courant diminue avec le potentiel de corrosion qui varie vers des potentiels plus nobles avec le temps de cuisson. Le meilleur comportement à la corrosion est bien observé dans ce milieu où un palier est bien défini et pour lequel le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus nobles [29]. Mais l'augmentation brutale des densités de courant anodique de l'échantillon No 3 est associée une dégradation du matériau [30]. Les résultats indiquent que l'augmentation du temps de cuisson pour l'échantillon No 3 provoque : un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles, une augmentation des valeurs de la densité de courant et une diminution des valeurs de la résistance de polarisation.

La micrographie de la surface de l'échantillon No 3 après polarisation (**Figure IV.18**) confirme sa sensibilité à la corrosion intergranulaire au potentiel de corrosion pour le milieu eau + riz brisé. On observe également la présence de piqûres à la surface du matériau dont la densité et la taille augmentent avec le temps de cuisson.

IV.3.2.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson

Le suivi de la résistance de polarisation en fonction de la durée de cuisson (*Figure IV.26*) permet de déterminer la variation de la vitesse de la corrosion de l'échantillon No 1 et No 3 dans un mélange eau + riz brisé.

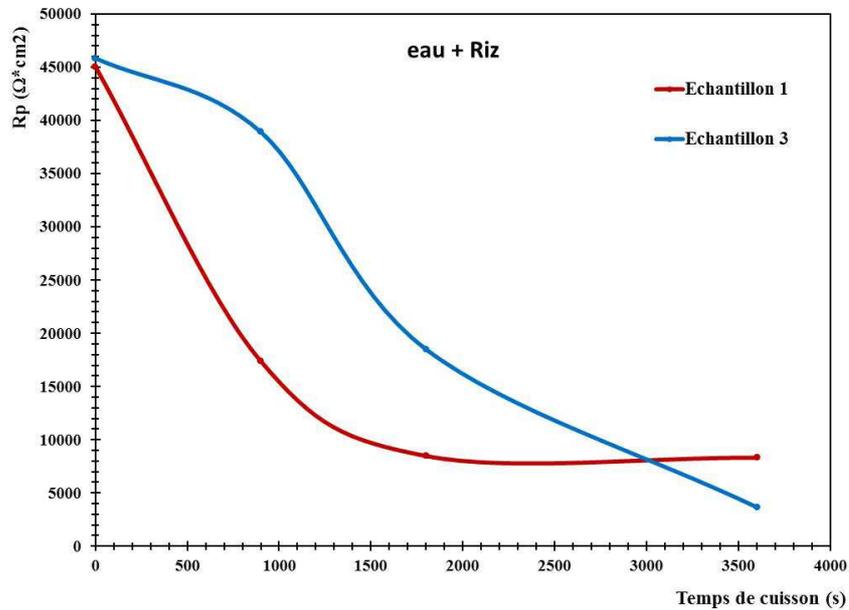


Figure IV.26 : Évolution de la Rp en fonction du temps de cuisson dans un mélange d'eau de réseau public + riz brisé

Les valeurs de résistance de polarisation sont très élevées dans ce milieu (eau + riz brisé). Les valeurs de Rp de l'échantillon No 3 étant supérieures à celles de l'échantillon No 1, ceci confirme sa forte résistance à la corrosion dans le milieu étudié. Sans contester, dans le milieu eau + riz brisé : E_{CORR} augmente avec le temps alors que I_{CORR} diminue et la résistance de polarisation, diminue avec le temps de cuisson. L'évolution de la résistance de polarisation qui est présentée sur cette figure montre des valeurs plus grandes pour l'échantillon No 3 que pour l'échantillon No 1 et en conséquence la vitesse de corrosion de l'échantillon No 3 est moins importante que pour l'alliage l'échantillon No 1 [31].

IV.3.3. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ un milieu de tomate fraîche pelée (235g en purée) ;
- ✓ température ambiante ($t=22^{\circ}\text{C}$) ;
- ✓ $\text{pH}= 4,6$ en moyenne

• IV.3.3.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Les données consignées dans le **Tableau IV.7** représentent l'évolution du potentiel mixte des échantillons No 1 et No 3 dans un milieu de tomate fraîche pelée en fonction du temps.

Tableau IV.7: Variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée en fonction du temps de cuisson

Temps de cuisson (min)	0	15	30	60
OCP (mV/ECS) échantillon No 1	-508	-623	-513	-504
OCP (mV/ECS) échantillon No 3	-701	-696	-671	-508

Sur ce **Tableau IV.7**, nous pouvons observer dans le cas de l'échantillon No 3 une stabilisation rapide du potentiel d'abandon et ses valeurs tendent vers des potentiels plus nobles contrairement à l'échantillon No 1 dans ce milieu de cuisson.

- **IV.3.3.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu tomate fraîche transformée en purée**

Les courbes de polarisation tracées en milieu tomate fraîche pelée sont présentées sur la **Figure IV.27**. La **Figure IV.27.a** présente les mesures réalisées dans pour l'échantillon No 1 tandis que la **Figure IV.27.b** montre les courbes pour l'échantillon No 3 dans le milieu tomate fraîche pelée.

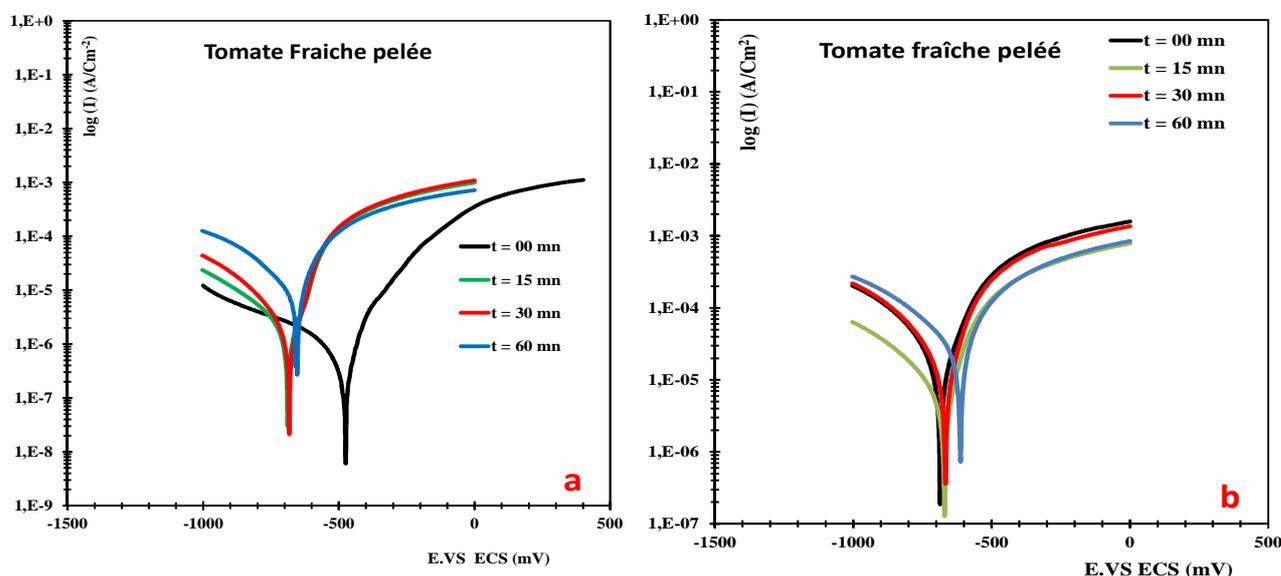


Figure IV.27: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu tomate fraîche pelée : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3.

En effet la **Figure IV.27.a** ci-dessus montre l'influence négative de la tomate fraîche pelée sur l'échantillon No 1 puis sur la **Figure IV.27.b** on observe dans le cas de l'échantillon No 3 immergé dans la tomate fraîche à différents temps de cuisson, le potentiel est déplacé

vers des potentiels plus nobles. Les valeurs des potentiels de corrosion et de la densité de courant obtenues par extrapolation des droites de Tafel sont consignées dans le **Tableau IV.8**. La résistance de polarisation diminue tandis que la densité de courant augmente ce qui est confirmé par la littérature [31].

Tableau IV.8 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate fraîche pelée de l'échantillon No 3

tomate fraîche Temps (min)	E_{corr} (mV) Échantillon No 3	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) Échantillon No 3	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$) Échantillon No 3
0	-686	1,6	862
15	-670	2,81	298
30	-667	3,19	106
60	-613	5,69	60

Les valeurs des courants de corrosion sont de plus en plus grandes pour l'échantillon No 3 que dans le cas de l'échantillon No 1. Cette augmentation brutale de la densité de courant anodique caractérise le phénomène de corrosion par piqûre [31].

- **IV.3.3.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson de cuisson**

L'évolution de la résistance de polarisation des échantillons No 1 et No 3 dans le milieu à base de tomate fraîche pelée en fonction du temps est représentée dans la **Figure IV.28**.

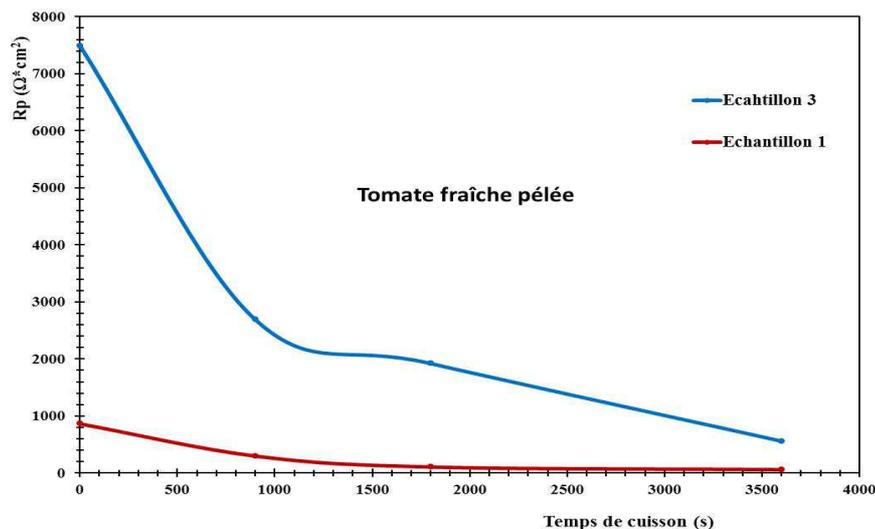


Figure IV.28 : Évolution de la R_p en fonction du temps de cuisson dans un mélange de tomate fraîche pelée.

Dans ce milieu nous observons que la résistance de corrosion des échantillons No 1 et No 3 est de même ordre de grandeur (décroissance totale) (**Figure IV.28**). Nous observons aussi une tendance décroissante de la résistance de polarisation de l'échantillon No 3 qui peut être associée à la formation d'une couche passive d'oxyde d'aluminium. Les valeurs de la résistance de polarisation de l'échantillon No 3 étant supérieures à celles de l'échantillon No 1 sur cette même figure, nous confirmons l'effet négatif du milieu sur l'échantillon No 1 qui se corrode rapidement que celui de l'échantillon No 3. Encore une fois de plus, sur une longue période de cuisson, la sensibilité de l'échantillon No 1 dans le milieu tomate fraîche est évidente tandis qu'elle est bien moins marquée pour l'échantillon No 3. Cette sensibilité peut être due à l'influence de la composition chimique des alliages [35], car la quantité de silicium présente dans les alliages conditionne le nombre de sites de corrosion de l'aluminium. Plus elle est importante et plus la perte de masse est conséquente [32]. C'est ce que nous constatons en comparant les résultats des échantillons No 1 et No 3.

IV.3.4. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu tomate pâte concentrée en comparaison avec la tomate fraîche pelée

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ un milieu de concentrée de tomate (140g de concentrée de tomate en purée dans 250 ml d'eau) ;
- ✓ température ambiante ($t=22^{\circ}\text{C}$) ;
- ✓ pH= 4,1 en moyenne

IV.3.4.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Tableau IV.9 : Comparaison de la variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu tomate fraîche pelée en fonction du temps de cuisson

Temps de cuisson (min)	0	15	30	60
OCP (mV/ECS) échantillon No 1 concentrée de tomate	-708	-647	-663	-631
OCP (mV/ECS) échantillon No 1 tomate fraîche	-508	-623	-513	-504
OCP (mV/ECS) échantillon No 3 concentrée de tomate	-578	-669	-703	-707
OCP (mV/ECS) échantillon No 3 tomate fraîche	-701	-696	-703	-707

En effet, nous observons sur le **Tableau IV.9** que le potentiel d'abandon est déplacé vers des valeurs moins nobles pour l'échantillon No 3 par rapport à l'échantillon No 1.

IV.3.4.2. Courbes potentiodynamique obtenues dans le milieu concentrée de tomate

Les *Figures V.29.a et V.29.b* montrent les courbes de polarisation effectuées à une vitesse de balayage 5 mV/s.

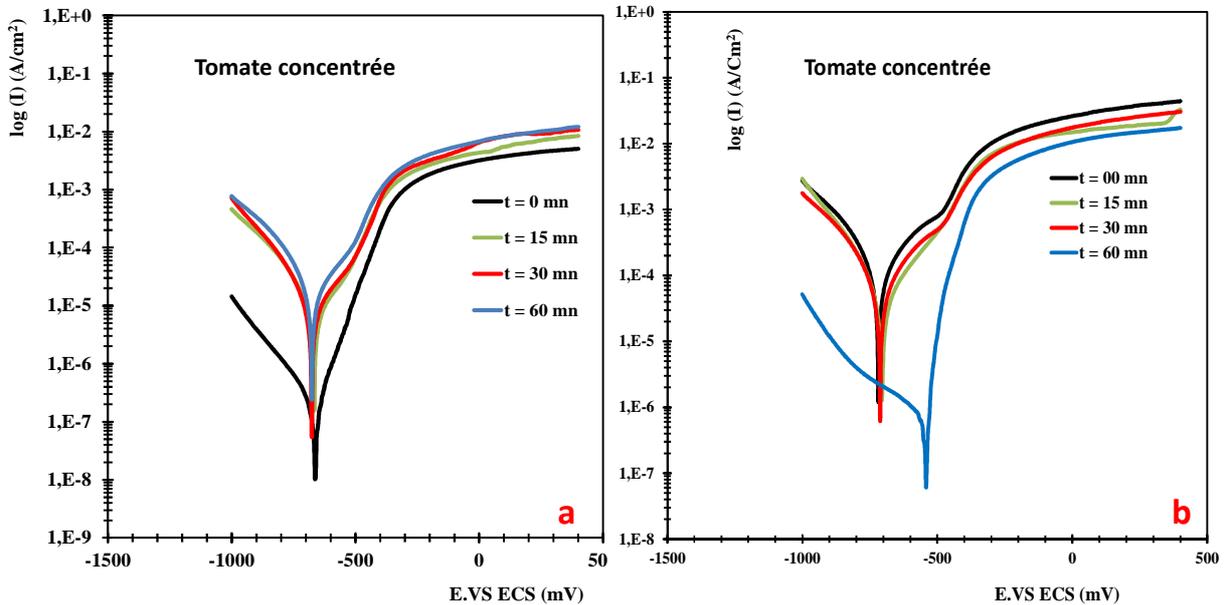


Figure V.29: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu tomate concentrée : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3.

Les paramètres cinétiques déduits de ces diagrammes enregistrés tels que E_{corr} , I_{corr} , et également R_p sont reportés dans les *Tableaux IV.11 et IV.12*. La *Figure IV.29.a* présente les courbes de polarisation de l'échantillon No 1 pour différents temps de cuisson. On note que la rupture de l'état passif, autrement dit, le potentiel de piqûration intervient à -661 mV. Ce phénomène est accompagné par des fluctuations de courant et d'une diminution de la résistance de polarisation. Comme l'indique le *Tableau IV.10*. Après 60 minutes de cuisson, un palier de passivation apparaît ; il traduit un comportement passif de l'alliage accompagné d'une augmentation de I_{corr} d'une part et une diminution de R_p d'autre part (*Tableau IV.10*).

Tableau IV.10 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate concentrée de l'échantillon No 1

tomate concentrée	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Temps (mn)	Échantillon No 1	Échantillon No 1	Échantillon No 1
0	-661	0,15	53
15	-667	6,11	88
30	-676	6,77	382
60	-677	9,62	30

L'échantillon No 3 montre également (*Figure IV.29.b*) un comportement non actif traduit par un déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus positives et une diminution de I_{corr} . (augmentation de R_p). (*Tableau IV.11*). Ceci est vraisemblablement dû à la formation d'une couche passive dont le palier de passivation est visible sur la portion anodique des courbes de polarisation à différents temps de cuisson.

Tableau IV.11 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu tomate concentrée de l'échantillon No 3

tomate concentrée	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Temps (min)	Échantillon No 3	Échantillon No 3	Échantillon No 3
0	-704	2,93	13798
15	-712	3,29	548
30	-718	5,01	511
60	-541	0,15	206

IV.3.4.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson

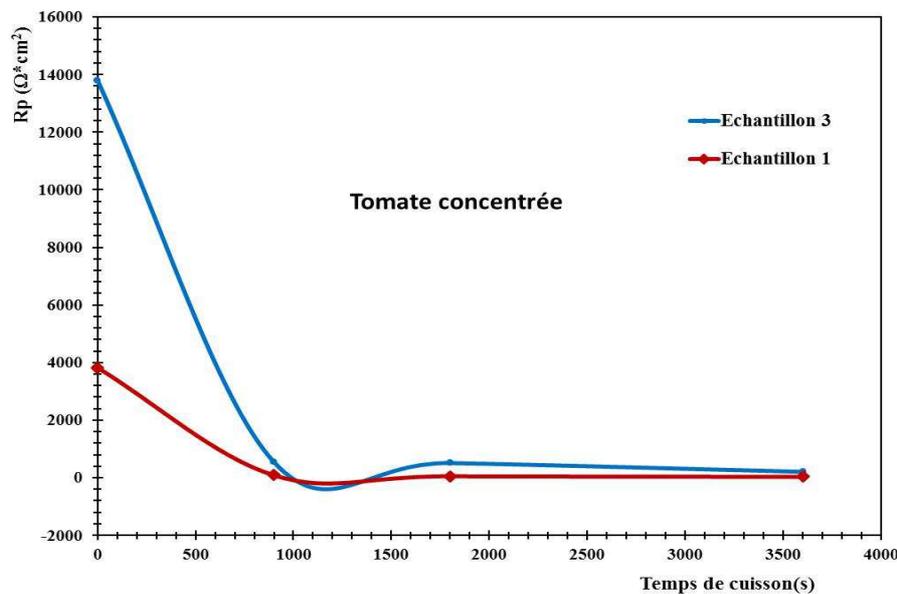


Figure IV.30 : Évolution de la R_p en fonction du temps de cuisson dans un mélange de concentrée tomate.

IV.3.5. Comportement électrochimique des échantillons No 1 et No 3 en milieu eau de distribution publique + sel 3g/L

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ un milieu de tomate fraîche pelée (235g en purée) ;
- ✓ température ambiante ($t=22^\circ\text{C}$) ;

✓ pH= 6,1 en moyenne

Le milieu eau + sel titré à 9g/L n'a pas été choisi pour ces tests quantitatifs car notre objectif était de nous rapprocher des conditions de cuisine au Burkina Faso (Ouagadougou). Encore une fois de plus le potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 diminue tandis qu'il augmente pour l'échantillon No 3, confirmant ainsi sa résistance à la corrosion dans le milieu sel 3g/L.

IV.3.5.1. Évolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Nous avons suivi l'évolution du potentiel libre des échantillons No 1 et No 3 immergés aussi dans le milieu eau + sel titrée 3g/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau IV.12**.

Tableau IV.12: Comparaison de la variation du potentiel d'abandon de l'échantillon No 1 et No 3 en milieu eau de réseau public + sel (3g/L) en fonction du temps de cuisson

Temps de cuisson (mn)	0	15	30	60
OCP (mV/ECS) échantillon No 1 sel 3g/L	-684	-589	-587	-598
OCP (mV/ECS) échantillon No 3 sel 3g/L	-575	-576	-580	-585

IV.3.5.2. Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans le milieu eau + sel (3 g/L)

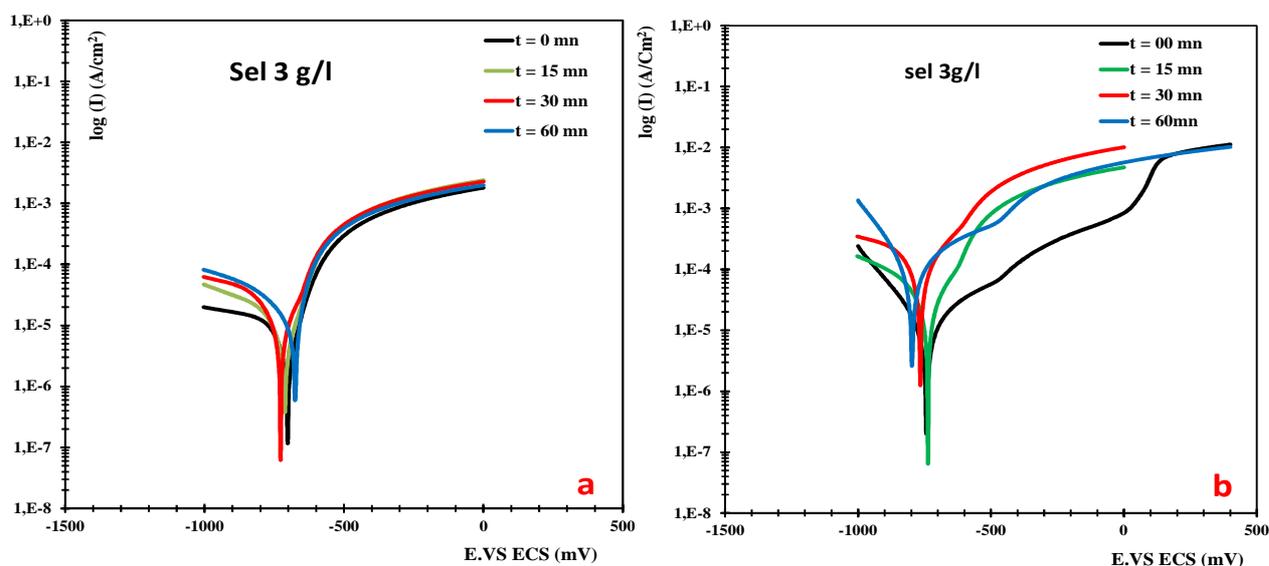


Figure V.31: Courbes de polarisations potentiodynamique obtenues lors des différents temps de cuisson dans le milieu eau + sel titré à 3g/L : (a) échantillon No 1; (b) échantillon No 3.

Les courbes de polarisation présentent quant à elles le même profil avec toutefois un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives pour l'échantillon No 1. Les résultats sont consignés dans les **Tableaux IV.13 et IV.14**. Nous observons aussi sur la **Figure IV.31.b** que le courant de corrosion augmente avec le temps de cuisson et que le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs moins nobles. Sur la **Figure IV.31.a**, à 60 minutes de cuisson cette tendance est plus faible peut-être à cause de la quantité de silicium présent dans notre matériau. Les paramètres obtenus à partir de ces courbes de polarisation sont consignés dans les tableaux ci-dessous. Ils ont été obtenus par extrapolation des pentes de Tafel autour du potentiel de corrosion E_{corr} .

Tableau IV.13 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau de réseau public sel (3g/L) (échantillon No 1)

Temps (mn)	E_{corr} (mV)	I_{ccorr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
	échantillon No 1	échantillon No 1	échantillon No 1
0	-702	3,95	456
15	-713	5,16	346
30	-728	6,441	130
60	-675	8,576	38

Tableau IV.14 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans le milieu eau de réseau public + sel (3g/L) de l'échantillon No 3

Temps (mn)	E_{corr} (mV)	I_{ccorr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
	échantillon No 3	échantillon No 3	échantillon No 3
0	-737	0,119	788
15	-743	0,6237	584
30	-766	2,978	404
60	-797	4,024	261

Pour une augmentation du temps de cuisson dans le milieu sel 3g/L les valeurs de E_{corr} diminuent alors que les densités de courant de corrosion augmentent dans l'échantillon No 3 (diminution des résistances de polarisation) **Figure IV.32**.

IV.3.5.3. Résistance de polarisation en fonction du temps de cuisson

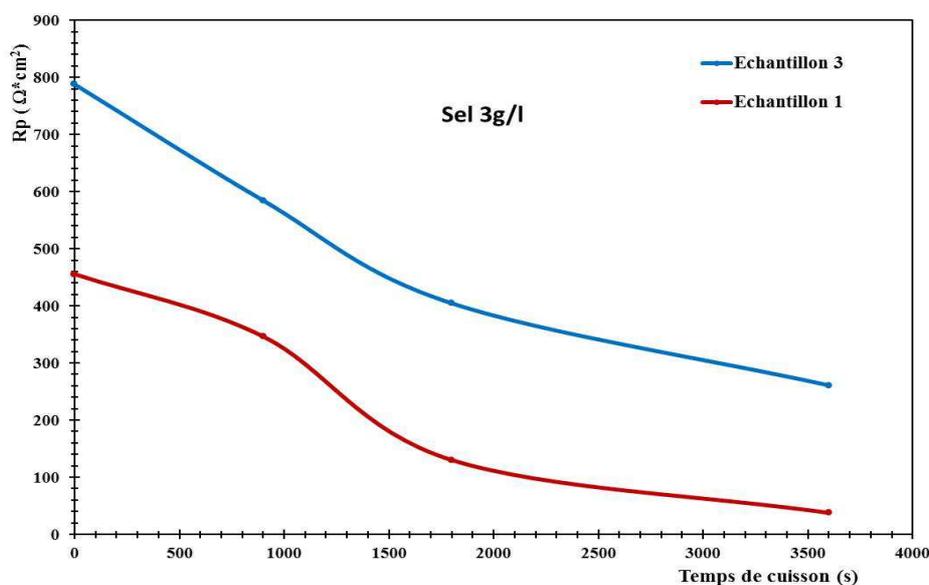


Figure IV.32: Évolution de la R_p en fonction du temps de cuisson dans un mélange d'eau de distribution publique + sel titré à 3g/L

V. Discussion des résultats

Dans cette partie expérimentale, nous avons étudié la corrosion des ustensiles de cuisine (échantillon No 1 et échantillon No 3) destinés à entrer en contact avec les différents aliments. Plusieurs aliments (tomate concentrée, riz brisé, tomate fraîche pelée, sel 3g/L) et deux types de contenants en aluminium (échantillons No 1 et No 3) ont été testés en milieu culinaire. Dans le milieu tomate fraîche, la corrosion s'accroît dans les différents échantillons en particulier celui contenant plus de silicium (échantillon No 1). L'utilisation des marmites artisanales de Ouagadougou de différentes provenances, donc de différentes qualités de l'alliage, fait apparaître une forte influence de ce facteur, avec un potentiel de corrosion qui varie quand on passe du récipient pauvre en silicium (le moins réactif) à celui riche en silicium (le plus réactif).

VI. Conclusion

Dans ce travail, nous avons testé différents échantillons à base d'aluminium dans les milieux : riz brisé, tomate fraîche pelée, tomate concentrée, sel 3g/L et l'eau de réseau publique. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir le potentiel libre, la polarisation potentiodynamique nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface électrode/électrolyte. Les résultats présentés dans cette étude indiquent que l'échantillon No 1 est plus corrodé que l'échantillon No 3, car la valeur de sa résistance de polarisation est toujours inférieure à celle de l'échantillon No 3 [33 -34]. L'interprétation des

résultats montre que la grande quantité du silicium dans l'échantillon No 1 fragilise sa résistance à la corrosion. L'activation est mise en évidence par le décalage du potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration vers des valeurs électro-négatives en plus d'une sensible réduction du domaine passif dans certains milieux d'études pour l'échantillon No 1.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] préparation métallographique de l'aluminium et des alliages d'aluminium, <<<http://www.struers.com>>> date de consultation 12 septembre 2013.
- [2] Cornet A, Deville JP, 1998. Physique et Ingénierie de Surface, EDP Sciences, France.
- [3] David A, Caplain R, 1988. Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Société française de métallurgie, Bruxelles.
- [4] Layet JM, 1989. Microcaractérisation de solides, CNRS, France.
- [5] Audisio S, Mazille H, Sinicki , 1984. Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), centre d'actualisation scientifique et technique, INSA Lyon, France.
- [6] Keddam M, Oltra R, Duret-Thual C, Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B PEBERE, N RICHARD, C WERY, M Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-482.
- [7] Keddam M, Millet JP, 2002. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, France.
- [8] Murgulescu G, Radovici OM, 1986. Introducere în chimie fizică, Electrochimie, Editura Academiei Române , București, **IV** : 67-92.
- [9] Oniciu L, Constantinescu E, 1982. Electrochimie și corozium , Editura Didactică și Pedagogică ,București , 1982, Ruissie.
- [10] Mendibide C, 2003. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Thèse génie de matériaux, France.
- [11] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet JP, normad B, 2005. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochimica Acta, **51**: 1076-1084.
- [12] Tennakone K, Wickramanayake S, 1987. Aluminium leaching from cooking utensils. Nature, **325(6105)** 202.
- [13] Pech S.R., 2006. Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, thèse de INSAL, France.
- [14] Millet JP, 202. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO, S., BERANGER, G., DERRIEN, F., MORAN, F., TACHE, G., Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

- [15] Assouli B, 2002. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Lyon.
- [16] Stern M, Geary AL, 1957. Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, **104** (1): 559-563.
- [17] Uhlig H, 1971. Corrosion and Corrosion Control, New York: John Wiley&Sons, Inc, New York.
- [18] Din EL, 2005. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Pitesti.
- [19] Vargel G, 1999. Corrosion de l'aluminium, édition dunod, Paris.
- [20] Imane ICHCHOU, 2011. Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiouré vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, thèse de magister de l'Université Abou Bekr Belkaid, Algérie.
- [21] Mayet H, 1992. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon, Grenoble, France
- [22] Rauwel G, Durand F, Criquelion J, 2001. Corrosion des aciers de l'instrumentation chirurgicale. Evaluation des potentiels de piqûre et de repassivation des principes actifs antimicrobiens et excipients [en ligne]. Disponible sur : <http://users.skynet.be/bs156299/html/asterinfocorrosionanios.html> (consulté le 17.09.13).
- [23] Landolt D, 1993. Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Raomandes.
- [24] Li Y, Arnberg L, 2002. Precipitation of dispersoids in DC-cast 3003 alloy, *Materials Science Forum*, **396**: 875-880.
- [25] Bi S, 1996. A model describing the complexing effect in the leaching of aluminium from cooking utensils", *Environmental Pollution*, **92**(1): 85-89.
- [26] Cole GS, Sherman AM, 1995. Lightweight materials for automotive applications *Materials Characterization*, **35**: 37 -43.
- [27] OUARDA Dob, 2008. Formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne, thèse de l'Université SKIKDA, Algérie.
- [28] Usinabilité : influence de la teneur en silicium <<<http://aluminium.matter.org.uk>>> date de consultation 12 Septembre 2013.
- [29] M. Stern. 1958. Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data. *Corrosion*, **14** : 440-444.

[30] Ing. Florina Constantin, 2011. Étude d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, thèse de doctorat INSA de Lyon, France.

[31] Tierce S, 2006. Etude de la corrosion des alliages d'aluminium brasés constituant les changeurs thermique utilisés dans les véhicules automobiles, Thèse Université de Toulouse, France.

[32] Boisier G, 2008. Nouvelles voies d'inhibiteur de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, thèse Université de Toulouse.

[33] Daniel Mareci¹, Ionel Marcel Popa, Gina Ungureanu, Delia Aelenei¹, Julia Claudia Mirza Rosca. **2006**. Réponse électrochimique de l'aluminium en contact avec la bière, Paper presented at COFrRoCA, Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July 2006, France.

[34] Christel Augustin, 2008. Prévision des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliages d'aluminium 2024, Thèse Université de Toulouse, France.

[35] AUDISIO S, 2003. Ed. Le Livre multimédia de la corrosion, II édition [CD ROM], Lyon: LPCI, INSA de Lyon.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet CIUF dont l'objectif est d'aider les artisans locaux (Burkina Faso) à améliorer leurs produits en recherchant la composition d'alliage qui assure une plus longue durée de vie aux marmites fabriquées. Au Burkina Faso (à Ouagadougou) comme partout ailleurs en Afrique, les ustensiles de cuisines traditionnelles (marmites artisanales) utilisées pour la cuisson des aliments sont confectionnés à partir d'une collecte de déchets d'origine diverse (cylindre, pistons moyeu...).

Après la collecte, un tri judicieux est nécessaire pour sélectionner les déchets les plus aptes à entrer dans la confection des ustensiles.

Ces alliages doivent présenter une bonne coulabilité pour être mis en forme par fonderie avec des moules en sable (teneur en silicium assez élevée), mais aussi une bonne résistance à la corrosion pour leur comportement en milieu culinaire : teneurs en cuivre et fer faibles et bonne proportion de magnésium ; les teneurs des autres éléments doivent être maintenues aussi faibles que possible. Nous nous sommes conformés à la Norme française NF EN 601 de juillet 2004 pour les teneurs maximales de tous ces éléments. L'essentiel est de trouver un bon compromis pour des éléments comme le silicium dont une forte teneur garantit une bonne mise en forme en fonderie, mais une mauvaise résistance en corrosion. On privilégiera donc les alliages issus du milieu alimentaire (canette, etc.) et de celui des plaques d'imprimerie qui peuvent être mélangés avec d'autres, issus du milieu automobile (culasses, carters, etc.) ou de celui du bâtiment (cadre de fenêtre, etc.).

À l'issue de notre étude sur la fabrication et la qualité des ustensiles de cuisine produits au Burkina Faso, nous constatons que la fonderie est un art bien maîtrisé par les artisans dans le domaine d'application visé ; les résultats sont même assez surprenants quant à la qualité de fabrication des produits, compte tenu du peu de moyens matériels dont ils disposent.

Nous suggérons quelques améliorations sur les aspects de fabrication concernant l'utilisation du sable de moulage et l'élaboration des alliages à partir des déchets.

Tout d'abord un renouvellement partiel du sable réalisé environ tous les trois mois permet d'éviter les défauts dus à une qualité défectueuse du sable de moulage.

D'un autre côté, nous avons montré que la qualité des alliages produits est fortement dépendante d'un approvisionnement en déchets irréguliers en qualité et en quantité, de la connaissance et de l'expérience en « science des matériaux » des artisans. Cette qualité a été évaluée à travers des analyses et des tests que nous avons voulu rendre représentatives des pratiques de consommation et de préparation des aliments au Burkina Faso.

L'analyse de la composition chimique par ICP-OES et la fluorescence de rayons X (XRF) a montré que ces alliages ont une composition chimique variable. Les proportions en masse atomique de l'aluminium varient entre 82,33% et 91,76%. 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.

Également, des éléments toxiques tels que le zinc, le cuivre, le chlorure ont été détectés par ces analyses avec des teneurs élevées. En effet, ces éléments ont un impact toxicologique du fait de leur bioconcentration.

D'un point de vue général, la microstructure des échantillons artisanaux au Burkina Faso se présente en deux groupes : un premier groupe, qui se caractérise par une faible densité de lignes sombre et est présent sur l'échantillon No 3 contenant une faible teneur (4,27% at.) de silicium. Le second groupe caractéristique des microstructures ayant une teneur de silicium variant de 5,43% à 12,7% at., est constitué d'une densité de lignes sombres supérieures. Il a été de même observé une forte densité de micropores sur la surface de tous les échantillons.

La diffraction des rayons X a mis en évidence les raies caractéristiques d'une phase principale qui est la matrice de l'aluminium et la précipitation d'autres phases secondaires. Ces phases secondaires sont des particules intermétalliques CuZnS , MnO_2 , du Silicium, Cu_3Al_2 , $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$ et une phase du type Cu_3Al_2 qui permettent une bonne résistance mécanique en milieu culinaire, mais peuvent être une source de corrosion active comme le silicium.

La Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDAX (Energy-Dispersive X-ray Analysis) a permis d'observer la surface étudiée et d'identifier les éléments chimiques (en % atomique) tels que l'aluminium, le silicium, le fer, le cuivre, le manganèse, le magnésium, le chlorure, le calcium selon leurs proportions dans les différents échantillons. Les éléments détectés forment des composés intermétalliques tels que FeSiAl_5 , $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, Mg_2Si et le $(\text{CuFeMn})\text{Al}_6$.

Des mesures de microduretés ont permis de conclure que l'échantillon No 3 contenant moins de silicium (Si) est plus dur et moins pénétrant donc plus résistant que les autres échantillons.

Après avoir caractérisé les échantillons, nous avons étudié le comportement à la corrosion en milieu culinaire des alliages par la mesure de perte de masse et des mesures électrochimiques (potentiel d'abandon et des tracés de polarisation). Pour cette étude nous avons choisi, en fonction de leur composition chimique, deux alliages d'élaboration artisanale (échantillons No 1 et No 3). Les échantillons ont été dénommés comme suit : l'échantillon No

1, qui contient de fortes teneurs en silicium et en cuivre combiné à un taux de magnésium faible et l'échantillon No 3 qui se différencie du précédent par de faibles teneurs en silicium et en cuivre avec un taux de magnésium élevé.

Les méthodes électrochimiques classiques ont été appliquées sur les échantillons No 1 et No 3. Nous avons appréhendé le comportement à la corrosion en milieu culinaire des échantillons étudiés dans sept (07) milieux culinaires. Les résultats présentés dans cette étude indiquent que l'échantillon No 1 est plus corrodé que l'échantillon No 3, car la grande quantité du silicium dans l'échantillon No 1 fragilise sa résistance à la corrosion.

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 silicium dans les échantillons et par rapport au milieu culinaire. À partir des mesures de perte de masse, nous avons pu estimer les vitesses de corrosion dans le temps de cuisson.

Après avoir analysé la compatibilité alimentaire des alliages utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine, nous constatons :

L'absence de sélection des déchets par les fondeurs avant la fusion ne remet pas en cause la qualité alimentaire des alliages, cependant les alliages produits ne respectent pas la norme européenne en raison de trop grandes quantités de cuivre et de zinc dans certains échantillons.

L'amélioration de la qualité sur ce plan particulier est un objectif difficile, compte tenu des conditions de travail des fondeurs. En effet, identifier les alliages de la série 2000 riches en cuivre qu'il faudrait retirer des charges de fusion est impossible sans moyen d'analyse chimique. Et comme recommandations aux artisans :

- ✓ Les artisans doivent faire un tri judicieux, après la collecte pour sélectionner les déchets les plus aptes à entrer dans la confection des marmites artisanales
- ✓ Évaporer le zinc et le plomb en augmentant la température
- ✓ Pour une bonne coulabilité, l'artisan devra privilégier les alliages issus du milieu alimentaire (canette...) et celui des plaques d'imprimerie qui peuvent être mélangés avec d'autres, issus du milieu automobile.

PERSPECTIVES :

- ✓ Comme perspectives nous essayerons d'étendre les analyses aux autres villes du Burkina Faso afin d'avoir une cartographie réelle des ustensiles de cuisine traditionnels ;

- ✓ Analyser les différents substrats afin de vérifier le transfert de matière des ustensiles vers les aliments ;
- ✓ Faire une étude à différents volumes et différentes masses du milieu culinaire.
- ✓ La limite de la zone de dissolution uniforme et de la corrosion par piqûre pourrait aussi être mieux définie, dans les milieux alimentaires.

ANNEXES

ANNEXE I : RÉGLEMENTATION (NORME FRANÇAISE)

18 septembre 1987

JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

10849

Art. 13. - Pour délibérer valablement, les trois quarts des membres des commissions consultatives paritaires doivent être présents.

Lorsque le quorum n'est pas atteint, une nouvelle convocation est envoyée dans le délai de huit jours aux membres des commissions qui siègent alors valablement si la moitié de leurs membres sont présents.

Art. 14. - Les commissions mentionnées au présent arrêté donnent leur avis sur les candidatures aux emplois de direction correspondants.

Art. 15. - L'arrêté du 16 décembre 1971 instituant une commission consultative spéciale est abrogé.

Art. 16. - Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 27 août 1987.

Le ministre délégué auprès du Premier ministre, chargé de la fonction publique et du Plan,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,

E. RATTE

Le secrétaire d'Etat auprès du Premier ministre, chargé de la jeunesse et des sports,

Pour le secrétaire d'Etat et par délégation :

Le directeur du cabinet,

H. PARANT

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES ET DE LA PRIVATISATION

Arrêté du 27 août 1987 relatif aux matériaux et objets en aluminium ou en alliages d'aluminium au contact des denrées, produits et boissons alimentaires

NOR : ECOC8700033A

Le ministre d'Etat, ministre de l'économie, des finances et de la privatisation, le ministre de l'industrie, des P. et T. et du tourisme, le ministre de l'agriculture, le ministre délégué auprès du ministre des affaires sociales et de l'emploi, chargé de la santé et de la famille, et le secrétaire d'Etat auprès du ministre d'Etat, ministre de l'économie, des finances et de la privatisation, chargé de la consommation et de la concurrence,

Vu la loi du 1^{er} août 1905 modifiée sur les fraudes et falsifications en matière de produits ou de services ;

Vu le décret n° 73-138 du 12 février 1973 portant application de la loi du 1^{er} août 1905 susvisée en ce qui concerne les produits chimiques dans l'alimentation humaine et les matériaux et objets au contact des denrées, produits et boissons destinés à l'alimentation de l'homme et des animaux ainsi que les procédés et produits utilisés pour le nettoyage de ces matériaux et objets ;

Vu l'avis émis par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France le 25 juin 1985,

Arrêtent :

Art. 1^{er}. - Les matériaux et objets en aluminium ou en alliages d'aluminium détenus en vue de la vente, mis en vente ou vendus pour la mise au contact des denrées, produits et boissons alimentaires ainsi que lesdits matériaux et objets au contact de ces denrées, produits et boissons doivent satisfaire aux prescriptions du présent arrêté.

Art. 2. - L'aluminium utilisé pour la fabrication des matériaux et objets désignés à l'article 1^{er} doit contenir au moins 99 p. 100 d'aluminium.

Les impuretés, dont la teneur totale ne doit pas excéder 1 p. 100 en poids de l'aluminium, sont limitées de la manière suivante :

- fer + silicium < 1 p. 100 ;
- titane < 0,15 p. 100.

Chacun des éléments suivants :

- chrome, zinc, cuivre, manganèse, magnésium, nickel, étain < 0,10 p. 100 ;
- plomb, thallium, béryllium et chacune des autres impuretés présentes < 0,05 p. 100.

Une teneur en cuivre supérieure à 0,10 p. 100 (m/m) mais ne dépassant pas 0,20 p. 100 (m/m) est tolérée, pour autant que ni la teneur en chrome ni la teneur en manganèse ne dépassent 0,05 p. 100 (m/m).

Art. 3. - L'aluminium doit prédominer en poids sur chacun des autres éléments présents dans les alliages d'aluminium utilisés pour la fabrication des matériaux et objets désignés à l'article 1^{er}.

Les teneurs en poids des éléments qui peuvent être ajoutés dans les alliages d'aluminium ou qui y sont présents à l'état d'impuretés ne doivent pas excéder les valeurs suivantes :

- silicium < 13,5 p. 100 ;
- magnésium < 11 p. 100 ;
- manganèse < 4 p. 100 ;
- nickel < 3 p. 100 ;
- fer < 2 p. 100 ;
- cuivre < 0,6 p. 100 ;
- antimoine < 0,4 p. 100 ;
- chrome < 0,35 p. 100 ;
- titane < 0,3 p. 100 ;
- zirconium < 0,3 p. 100 ;
- zinc < 0,25 p. 100 ;
- strontium < 0,2 p. 100 ;
- étain < 0,10 p. 100.

Arsenic, tantale, béryllium, thallium, plomb et chacun des autres éléments présents < 0,05 p. 100 avec un total ne dépassant pas 0,15 p. 100.

Art. 4. - Les revêtements appliqués sur les matériaux et objets désignés à l'article 1^{er} doivent être conformes à la réglementation en vigueur les concernant.

Art. 5. - L'anodisation des matériaux et objets en aluminium ou en alliages d'aluminium, conformes aux dispositions des articles 2 et 3 du présent arrêté, ne peut être pratiquée que dans un bain dilué des acides ci-après énumérés, utilisés seuls ou en mélange :

- l'acide sulfurique ;
- l'acide sulfomaléique ;
- l'acide sulfosalicylique ;
- l'acide oxalique ;
- l'acide phosphorique.

La couche anodique peut être colorée par des pigments ou colorants autorisés par la réglementation en vigueur relative aux matériaux et objets au contact des denrées alimentaires.

A l'exception des matériaux et objets en aluminium ou en alliages d'aluminium anodisés en milieu phosphorique ou recouverts d'un revêtement conforme à l'article 4 du présent arrêté, une opération finale de colmatage est obligatoire. Celle-ci doit être conduite à l'eau pure distillée ou déminéralisée contenant éventuellement au maximum 8 grammes d'acétate de nickel par litre et 1 gramme d'acétate de cobalt par litre ou l'un de ces deux sels aux concentrations maximales indiquées. L'ensemble des conditions techniques, notamment la température et la durée, doivent être choisies de telle manière que, à la fin de cette opération, la couche d'oxyde formée lors de l'anodisation perde son pouvoir absorbant dû à sa porosité naturelle et acquière une inertie optimale.

Art. 6. - Le directeur général de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes, le directeur général de l'industrie, le directeur général de l'alimentation et le directeur général de la santé sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 27 août 1987.

Le ministre d'Etat, ministre de l'économie, des finances et de la privatisation,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,

J.-C. TRICHET

Le ministre de l'industrie, des P. et T. et du tourisme,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,

M. DE ROSEN

Le ministre de l'agriculture,

FRANÇOIS GUILLAUME

Le ministre délégué auprès du ministre des affaires sociales et de l'emploi, chargé de la santé et de la famille,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,

G. BERGER

Le secrétaire d'Etat auprès du ministre d'Etat, ministre de l'économie, des finances et de la privatisation, chargé de la consommation et de la concurrence,

Pour le secrétaire d'Etat et par délégation :

Le directeur du cabinet,

J. REILLER

ANNEXE II : APPAREIL DE MESURE DE L'ICP-OES

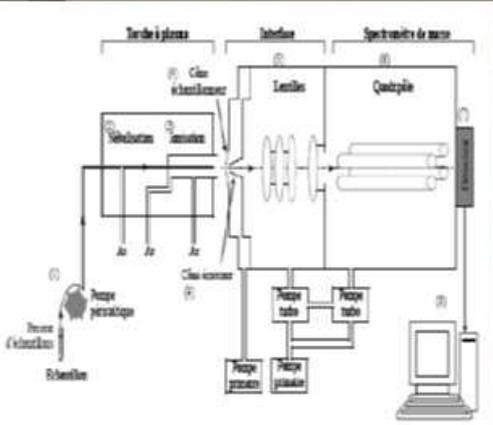
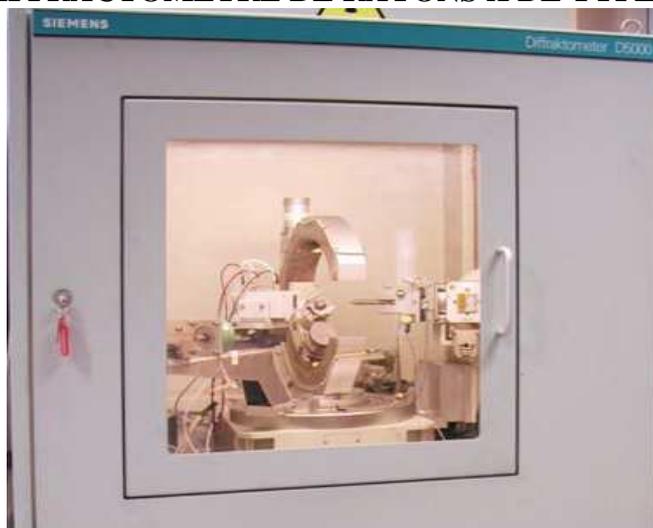


Schéma de principe de l'ICP – OES

spectroscopie d'émission atomique à plasma Inductif (ICP – OES)

ANNEXE III : DIFFRACTOMÈTRE DE RAYONS X DE TYPE SIEMENS D5000



ANNEXE IV : LE MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE COUPLÉ À L'EDAX (MEB)

Comme le microscope optique, le MEB est un outil d'observation, mais son principe de fonctionnement et de formation de l'image est très différent.

Dans un MEB, un faisceau d'électrons primaires, d'un diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à un micromètre environ, est focalisé sur l'échantillon, et dévié suivant un mode de balayage TV à l'aide de lentilles électromagnétiques pour couvrir une surface de quelques μm^2 à quelques mm^2 . Le rayonnement émis par l'échantillon provenant de l'interaction entre les électrons incidents et la cible (l'échantillon observé) est collecté par un détecteur approprié et le signal électrique ainsi obtenu module, après amplification, l'intensité du faisceau d'électrons (spot) d'un écran cathodique. Dans le processus de construction de l'image, le faisceau d'électrons de l'écran cathodique se déplace de façon synchrone avec celui du faisceau incident. À chaque position du faisceau incident sur l'échantillon correspond une position homologue du spot sur l'écran cathodique. La brillance du spot est proportionnelle à l'intensité du signal d'électrons émis par le point de l'échantillon. On obtient ainsi, sur l'écran cathodique, une image reconstituée de la surface de l'échantillon (en contraste monochrome) à partir du signal détecté provenant de chaque point de la surface balayée par les électrons primaires.

Bombardé par un faisceau d'électrons incidents, un point de la surface du matériau réémet essentiellement des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et des rayons X.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interactions avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier. Ces électrons proviennent d'un volume d'interaction de l'échantillon qui a approximativement la forme d'une demi-sphère et dont le diamètre est d'autant plus grand que le numéro atomique Z des atomes cibles est petit : par exemple, pour des électrons incidents ayant une énergie de 20 KeV, le diamètre de la demi-sphère est égal à 4,2 μm pour l'aluminium ($Z=13$) et 0,9 μm pour l'or ($Z=79$).

Le coefficient de rétrodiffusion η , qui est le rapport du nombre d'électrons rétrodiffusés émis sur le nombre d'électrons primaires incidents, croît avec le numéro atomique Z des échantillons ($\eta=0,15$ pour l'aluminium et $\eta=0,5$ pour l'or).

De plus, le coefficient de rétrodiffusion η croît si l'angle α augmente (angle que forme le faisceau d'électrons primaires avec la normale à la surface de l'échantillon). Grâce à des détecteurs appropriés, il est possible de capter les électrons rétrodiffusés pour obtenir une

image de l'échantillon qui met en évidence soit la topographie (le relief) de l'échantillon (variation de α), soit ses variations locales de composition chimique (variations de Z). Au niveau de notre étude, le signal des électrons rétrodiffusés a été essentiellement utilisé pour obtenir des images en contraste chimique (variations locales de Z).

Les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie (inférieure ou égale à 50 eV) résultant de l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence ou de conduction des atomes de l'échantillon. Le coefficient Δ d'émission en électrons secondaires dépend faiblement du numéro atomique Z des atomes cibles de l'échantillon. En revanche, il croît lorsque l'angle α entre le faisceau d'électrons primaires et la normale à la surface de l'échantillon augmente. Il s'en suit l'apparition d'un contraste topographique utilisé pour former une image de l'échantillon représentative de son relief. Dans notre étude, certaines images proviennent d'une analyse des électrons secondaires.

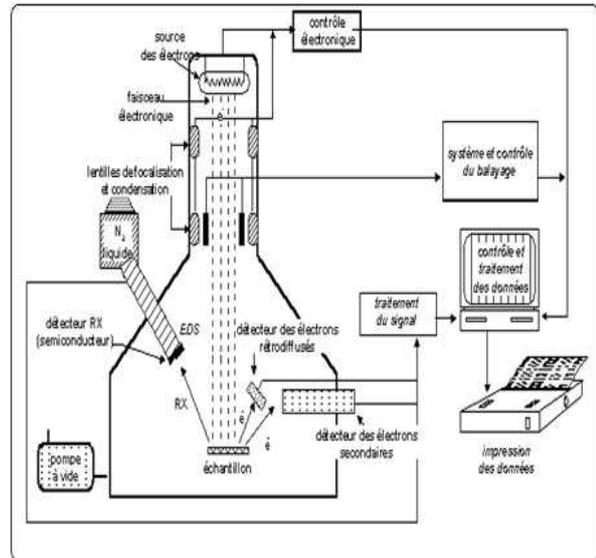
Pour l'observation au MEB, les échantillons ne requièrent aucune préparation spéciale dès l'instant où ils sont conducteurs. Les coupes métallographiques et les surfaces de rupture des matériaux métalliques peuvent donc être examinées sans aucune préparation.

La surface des échantillons des matériaux isolants est rendue conductrice par métallisation (couche d'or ou de carbone de 10 à 20 nm d'épaisseur, obtenue soit par vaporisation sous vide, soit par pulvérisation cathodique).

Le MEB utilisé dans notre étude (marque Philips, série XL20 avec le logiciel EDAX pour les analyses) est couplé à un spectromètre des rayons X, grâce auquel des analyses chimiques sur de très petits volumes de matière (ordre de grandeur de quelques micromètres cubes) peuvent être réalisées. Des images montrant la répartition spatiale des éléments (cartographie X - images rayons X) peuvent aussi être réalisées. Notre MEB est donc un outil à double fonction puisqu'il permet d'avoir des images et la composition locale d'un échantillon.



JEOL modèle JSM 6100 couplé avec un analyseur EDAX 9100



Principe du MEB couplé à EDAX

ANNEXE V: QUELQUES DÉFINITIONS

Définitions

- **Aluminium de recyclage (ou aluminium secondaire)** : aluminium extrait des chutes neuves et des vieux métaux (alliages pour la coulée, alliages forgeables, préalliages et alliages de désoxydation) ;
- **Aluminium primaire** : métal qui est extrait, par électrolyse, de l'alumine (terre argileuse). La matière première pour la production d'alumine est la bauxite ;
- **Billette** : petit lingot d'aluminium laminé ;
- **La bauxite** : une roche latéritique blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer ;
- **La fonderie** est un des procédés de formage des métaux. Il consiste à couler un alliage liquide dans un moule reproduisant une pièce donnée (formes extérieures et intérieures) ;
- **La métallurgie** est la science des matériaux qui étudie les métaux, leurs élaborations, leurs propriétés, leurs traitements ;
- Le terme **sidérurgie** (du grec sideros, fer) désigne à la fois les techniques d'obtention de la fonte, du fer et de l'acier à partir de minerai, mais aussi l'industrie qui les met en œuvre ;
- **Natif** : un métal est dit natif s'il existe dans la croûte terrestre à l'état non combiné (par exemple, l'or) ;
- **Réfractaire** : un matériau réfractaire résiste à de très hautes températures. L'alumine est un matériau réfractaire (température de fusion supérieure à $2000^{\circ}C$)

