

## **Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium recyclés pour la confection de marmites**

**Tambi Ramdé\*, Lucien Bonou, Boubié Guel, Jean Boukari Legma**

*Laboratoire de chimie Physique et d'Electrochimie, UFR/SEA, Université de Ouagadougou  
03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

(Reçu le 04/08/2008 – Accepté après corrections le 22/12/2008)

### **Résumé**

La composition chimique et la microstructure d'alliages d'aluminium recyclés pour la fabrication de marmites ont été déterminées par méthode spectrométrique d'émission par ICP et la diffraction de rayons X (DRX). Le comportement à la corrosion aqueuse de ces alliages a été étudié dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP), le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'influence des paramètres, tels que le pH de la solution et la durée d'immersion, sur le comportement à la corrosion de ces alliages a été analysée.

**Mots clés :** alliages d'aluminium recyclés, corrosion, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

### **Aqueous corrosion behaviour of recycled aluminium alloys for the manufacture of cooking pots**

#### **Summary**

Chemical composition and microstructure of aluminium alloys recycled for the manufacture of pots was analyzed using Inductively Coupled Plasma (ICP) technique and X-rays diffraction (XRD). Aqueous corrosion behaviour of these alloys has been investigated in 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using Open Circuit Potential (OCP) measurement, potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The influence of parameters such as pH and long time immersion of alloys on the corrosion behaviour were examined.

**Keywords:** recycled Aluminium alloys, Corrosion, potentiodynamic polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

---

\* corresponding author ; E-mail : [ramdetambi@yahoo.fr](mailto:ramdetambi@yahoo.fr)

## **1. Introduction**

L'aluminium possède des propriétés attrayantes comme la faible densité (2,7 g/cm<sup>3</sup>), la bonne conductivité thermique et électrique, le point de fusion bas, la facilité de mise en forme, un coût relativement bas. Au Burkina Faso comme partout ailleurs en Afrique, l'artisanat met à profit ces propriétés dans le recyclage des alliages d'aluminium pour la fabrication des ustensiles de cuisine. La matière première qui alimente ce secteur d'activité est constituée de déchets d'aluminium allié ou non, provenant de pièces usées d'automobile, de cannettes de boisson, de boîtes de conserve... Les artisans ne disposent pas de moyens techniques efficaces permettant d'éliminer les éléments indésirables tels que les métaux lourds et autres impuretés. Les techniques de fabrication sont empiriques et les alliages d'aluminium recyclé ne sont pas homogènes.

L'analyse chimique des alliages étudiés montre que ces alliages contiennent des métaux lourds tels que Cd, Co, Cr, Pb, Ni, Zn... Il est alors évident que les ustensiles de cuisine fabriqués à base de ces matériaux constituent des sources potentielles de contamination de la chaîne alimentaire de l'homme en métaux lourds. En effet, les phénomènes de corrosion sont favorisés :

- lorsque les ustensiles sont utilisés pour la cuisson des aliments à grand feu ou exigeant d'être longuement cuits ;

- lorsqu'on stocke longuement des aliments acides ou alcalins dans ces mêmes récipients.

L'humidité, la haute température et la durée de stockage sont des facteurs qui favorisent la corrosion des matériaux métalliques au cours de laquelle une partie des éléments constitutifs du matériau corrodé passe dans le milieu aqueux environnant.

Même à l'état de trace, les complexes ou les ions libres des métaux

lourds ont un impact toxicologique sur la santé humaine du fait de la bioaccumulation de ces métaux dans des organes vitaux tels que le foie, les reins, la rate...<sup>[1-4]</sup>.

Malgré le grand nombre des travaux consacrés à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages, aucune étude scientifique rigoureuse et exhaustive, tant sur le comportement à la corrosion que sur la composition chimique et les phases des alliages recyclés dans l'artisanat n'a pas encore été abordée. L'objet de ce travail est d'analyser la composition chimique, les phases et d'étudier le comportement à la corrosion aqueuse de ces alliages.

## **2. Partie expérimentale**

Les échantillons à analyser ont été prélevés dans un atelier de fabrication artisanale de marmites de cuisson. Les produits chimiques utilisés, pour les traitements de surface ainsi que pour les préparations des solutions de mesures sont de pureté analytique et fournis par Merk.

La composition chimique des échantillons a été déterminée par spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma). L'appareil de mesure est du type Vista series ICP-OES Spectrometers. Chaque échantillon, d'une masse d'environ 1,4 g, est dissous dans 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 50 %. Avant la mise en solution, chaque pièce est décapée à l'aide d'un mélange acétone et de trichloréthylène puis rincée à l'eau. Puis il s'en suit un lavage pendant une minute dans de la soude concentrée, un rinçage à l'eau puis un lavage dans l'acide nitrique à 10 % afin de neutraliser la base. Enfin un dernier rinçage met fin à la procédure.

La diffraction X permet de mettre en évidence la nature des phases en présence. L'appareil de mesure est un D5000 de SIEMENS. La diffraction de rayons X a

été réalisée selon le montage conventionnel ( $\theta$ -2 $\theta$ ).

Pour les mesures électrochimiques, la cellule classique à trois électrodes est utilisée. L'électrode de travail est constituée de l'échantillon de section 2,5 cm<sup>2</sup> enrobé dans de la résine et ne laissant apparaître que la surface utile. Il est poli sous un abondant courant d'eau avec une série de papier abrasif de granulométrie 240, 600, 1200 puis avec un papier feutré imbibé de pâte diamantée de 1 $\mu$ m (société Escil). La surface utile est ensuite nettoyée dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons. La contre électrode est une grille de platine de 20 cm<sup>2</sup>. Tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat 1280B de marque SOLARTRON piloté par un micro-ordinateur. Une vitesse de balayage de 2 mVs<sup>-1</sup> est utilisée en polarisation potentiodynamique. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées en mode potentiostatique autour du potentiel d'abandon. L'amplitude de la perturbation est de 10 mV et le domaine de fréquences balayées va de 10<sup>5</sup> à 10<sup>-1</sup> Hz.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M aux pH 4, 7 et 10. Le pH de la solution est ajusté avec de l'acide sulfurique concentré ou avec une solution concentrée de soude. Les solutions ne sont ni désaérées, ni agitées.

### III. Résultats et discussions

#### 3.1 Composition chimique et phases

La composition chimique de l'alliage est donnée dans le tableau I.

Les teneurs en éléments alliés sont faibles. Ces éléments métalliques sont surtout des impuretés provenant de la matière première du recyclage. Les éléments majeurs sont le Fer (0,82% en masse), le Zinc (0,53% en masse) et le Cuivre (0,32% en masse). Le diffractogramme de Rayons X (figure 1)

révèle trois phases secondaires dans l'alliage : la greenalite (Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) et le khatyrkite ( $\theta$ -CuAl<sub>2</sub>). La formation de ces phases, au regard des faibles teneurs en éléments impliqués, est liée au refroidissement lent après la mise en forme qui favorise la précipitation hétérogène.

Les précipités CuAl<sub>2</sub> se forment aux joints de grains, parce que les précipités germent plus facilement aux défauts de structure et aux lacunes abondants aux joints de grains. Le potentiel de corrosion de CuAl<sub>2</sub> est de -0,64 V/ECS ; la précipitation du cuivre provoque la formation d'une zone appauvrie en cuivre dans le voisinage immédiat des précipités, dont le potentiel de corrosion est de -0,75V/ECS. Cette zone appauvrie en cuivre constitue une phase anodique qui se dissout préférentiellement, conduisant à la corrosion intergranulaire<sup>[5-7]</sup>. La présence de la greenalite est liée à la faible solubilité du fer et du silicium dans l'aluminium. Ce sont des particules grossières qui s'incrustent dans la matrice et génèrent des défauts dans la couche d'oxyde<sup>[8-11]</sup>.

#### 3.2. Mesures électrochimiques.

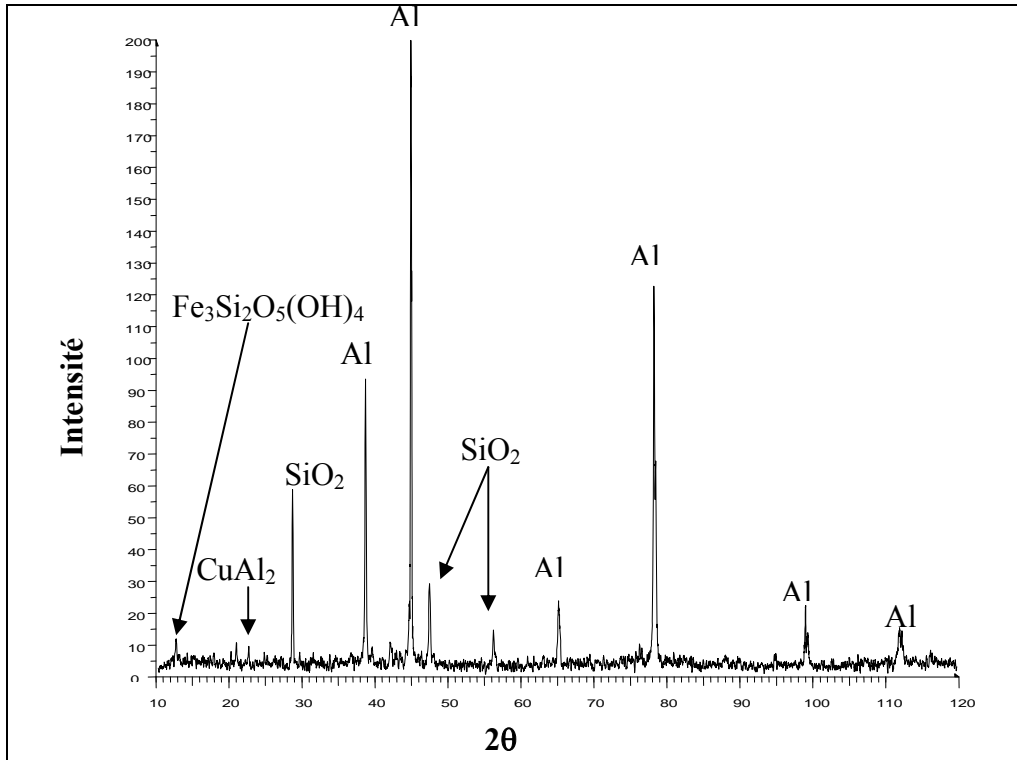
##### 3.2.1 suivi de l'évolution du potentiel libre

Les courbes d'évolution du potentiel mixte de l'alliage au cours du temps dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M au pH 4, 7 et 10, sont représentées sur la figure 2.

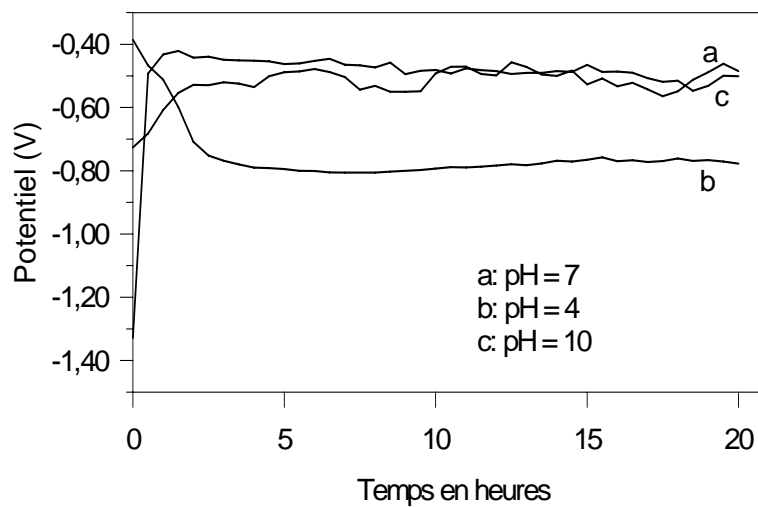
En milieu neutre et basique, on observe une augmentation du potentiel d'abandon dans les premières heures de l'immersion avant d'atteindre la stabilité au bout de 3 ou 4 heures (courbe a et c). Cette augmentation du potentiel libre est liée à l'accroissement d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du matériau. Lorsque le potentiel mixte atteint l'état quasi-stationnaire, la cinétique de la réaction d'hydrolyse de la couche d'oxyde en contact avec la solution est la même que

**Tableau I :** Composition chimique de l'alliage en partie par million (ppm)

Eléments	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Ni	Pb	Zn
teneurs (ppm)	base	0,12	0,18	0,52	12,30	32,08	0,08	12,35	2,51	2,52	10,35



**Figure 1 :** Spectre RX de l'alliage d'aluminium de recyclage artisanal



**Figure 2 :** Courbes de suivi de l'évolution du potentiel mixte en fonction du temps dans les trois milieux

la cinétique de formation de la couche compacte en contact du métal. Dans la solution acide le potentiel mixte décroît puis se stabilise au bout de 4,5 heures (courbe b). La valeur moyenne du potentiel mixte dans la solution acide est inférieure aux valeurs obtenues dans les deux autres milieux, ce qui présume une sévérité de l'attaque corrosive de cette solution par rapport aux deux autres. Les valeurs moyennes des potentiels mixtes, après la stabilisation, sont reportées dans le tableau II. Ces valeurs résultent d'un grand nombre de mesures.

**Tableau II :** Valeurs moyennes des potentiels mixte en fonction du pH

pH de la solution	$E_0$
4	$E = -780 \pm 0,03\text{mV}$
7	$E = -512 \pm 0,03\text{mV}$
10	$E = -477 \pm 0,05\text{mV}$

### 3.2.2 Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique dans les trois milieux sont reportées sur la figure 3. Les courbes ont des allures différentes suivant le pH du milieu. On observe nettement une densité de courant anodique plus faible dans la solution de pH 10, indiquant une faible réactivité de l'alliage dans ce milieu. Dans les solutions aux pH 7 et 4, on observe des pics anodiques autour de 0V. Le pic observé sur la courbe tracée en milieu acide est plus large. L'apparition de ce pic est due à l'activation des sites cathodiques (précipités métalliques) qui provoque la rupture de la couche passive aux points faibles. L'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux niveaux de ces sites régénère la couche protectrice, ce qui se traduit par la chute de la densité du courant. Cette étape forme un grand nombre de micropiqûres à la surface du matériau.

### 3.2.3 Mesures d'impédances électrochimiques

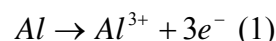
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est couramment

utilisée pour l'étude des mécanismes de corrosion des métaux avec une perturbation minimale du système. Elle permet de séparer les diverses contributions du mécanisme de corrosion par leurs cinétiques. Les différents paramètres sont acquis par simulation à l'aide de circuits électriques équivalents (figure 4). Chaque élément du circuit électrique représente un élément physique de l'interface métal/électrolyte. Notamment la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfère de charge ( $R_t$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ).

#### 3.2.3.1 Influence du pH

Les diagrammes d'impédance (en représentation de Nyquist) de l'alliage, tracés dans les trois milieux, sont reportés sur la figure 5 (a).

L'alliage présente clairement une impédance plus grande dans la solution à pH 7. On observe une seule boucle corrélée aux réactions électrochimiques directes à la surface du métal.



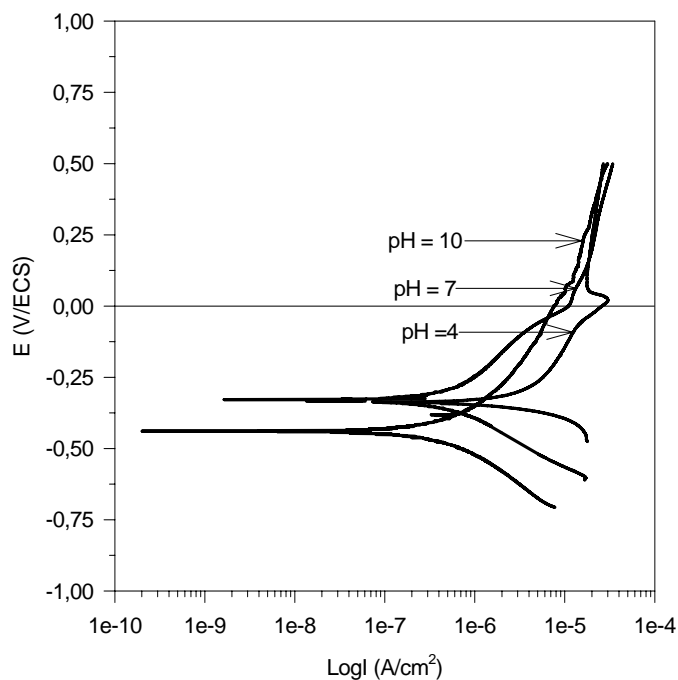
Une seule boucle est également observée dans la solution acide. Elle traduit le même processus chimique, à savoir la dissolution active du métal selon l'équation (1). Mais la valeur de la résistance totale ( $1487,5\Omega/\text{cm}^2$ ) de l'alliage, obtenue par simulation est très faible par rapport à celle obtenue dans la solution à pH 7, ce qui confirme la vitesse de corrosion plus grande dans la solution acide.

Dans la solution à pH 10, le diagramme présente deux constantes de temps :

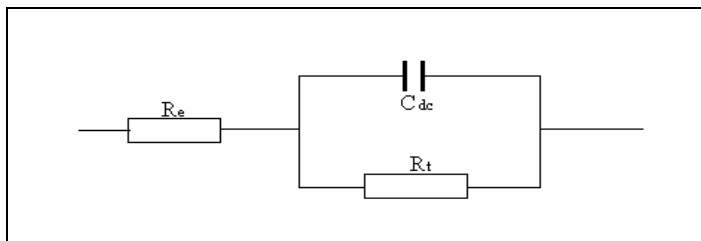
- la première constante de temps correspond à la boucle dans le domaine des hautes fréquences. Elle est donnée par la relation <sup>[12]</sup> :

$$\tau = R_t C_{dc} \quad (2)$$

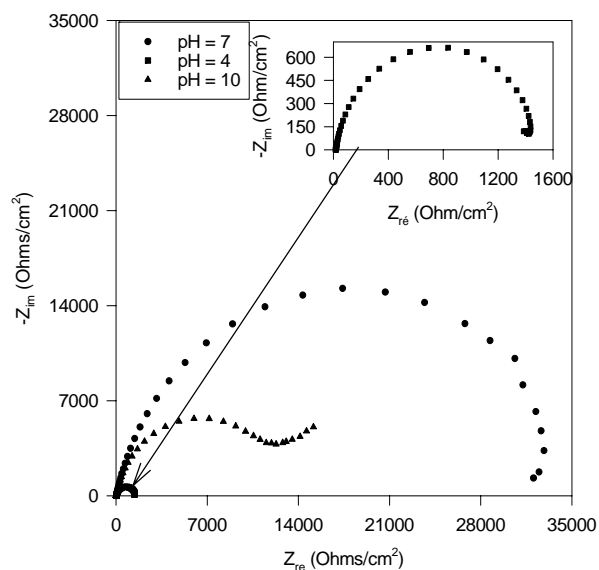
La détermination de la pulsation caractéristique  $\omega_0$  au sommet du cercle permet de calculer la capacité  $C_{dc}$  du circuit.



**Figure 3 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l’alliage dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M aux pH 4, 7 et 10



**Figure 4:** circuit électrique équivalent simple modélisant l’interface métal/électrolyte  $R_e$  = résistance de l’électrolyte,  $R_t$  = résistance de transfert de charge  $C_{dc}$  = capacité  $de$



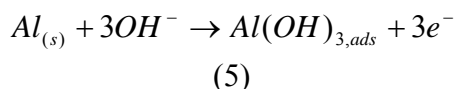
**Figure 5 (a) :** Diagramme d’impédance (en représentation de Nyquist) de l’alliage dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M aux pH 4,7 et 10

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (3)$$

Où  $f_0$  est la fréquence caractéristique de relaxation, déterminée au sommet du demi-cercle

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t} \quad (4)$$

- la deuxième constante de temps est représentée par la portion rectiligne de la courbe aux moyennes fréquences. Elle caractérise une impédance de Warburg et sa présence explique un mécanisme mixte de transfert de charge et de diffusion de l'électrolyte à travers une couche d'oxyde poreuse. Ces observations permettent de proposer un mécanisme de corrosion en milieu basique en deux étapes. La diffusion des ions  $\text{OH}^-$  de la solution à travers la couche poreuse d'une part et la formation d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon la réaction (5) d'autre part [13].



L'hydroxyde d'aluminium,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , très instable, se transforme par vieillissement d'abord en bohmite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) puis en bayérite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Ces oxydes hydratés sont poreux et ne protègent pas le métal sous-jacent contre une attaque corrosive [14-16].

Les paramètres d'impédance électrochimique ont été déterminés en utilisant des circuits électriques équivalents simples se limitant à la première constante de temps. Le circuit équivalent est valide lorsque la courbe obtenue à partir de celle-ci se superpose parfaitement à la courbe expérimentale. L'intersection de la courbe simulée avec l'axe des impédances réelles dans le domaine des basses fréquences permet d'obtenir la résistance totale  $R_{tot}$  de l'interface métal /électrolyte.

A partir des courbes de polarisation potentiodynamique (figure), l'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel au

voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir la pente anodique ( $b_a$ ) et la pente cathodique ( $b_c$ ). En première approximation, la densité du courant de corrosion  $i_{cor}$  est inversement proportionnelle à la résistance totale du métal dans la solution selon l'équation suivante [17]:

$$i_{cor} = \frac{b_a \times b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_{tot}} = \frac{B}{R_{tot}} \quad (6)$$

$B$  est le coefficient de Stern-Geary variant entre 13 et 26mV  $\text{dec}^{-1}$ . Une valeur moyenne de 17,5mV  $\text{dec}^{-1}$  est généralement utilisée. Nous utilisons également cette valeur dans nos calculs.

La densité du courant de corrosion est liée à la vitesse de corrosion  $v_{cor}$  du métal par l'équation suivante [17]:

$$v_{cor} = \frac{A i_{cor}}{nF\rho} \quad (7)$$

$A$  est la masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de

Faraday = 96500C et  $\rho$  la densité du métal ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Les paramètres de corrosion obtenus à partir de la simulation et des calculs sont reportés dans le tableau III.

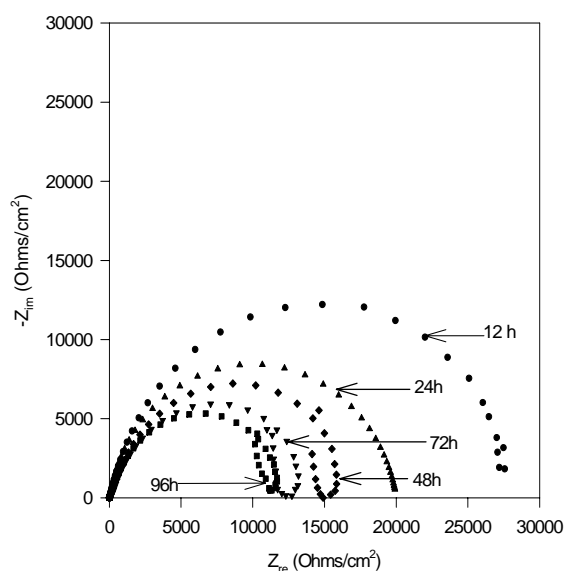
**Tableau III :** Paramètres de corrosion de l'alliage en fonction du pH

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

La vitesse de corrosion de l'alliage dans le milieu à pH 7 est négligeable. Par contre les vitesses de corrosion calculées dans les milieux de pH 4 et 10 sont relativement importantes comparativement à la vitesse de corrosion de l'aluminium pur dans l'eau de mer qui est de l'ordre de 5 $\mu\text{m}/\text{an}$ .

3.2.3.2 Influence de la durée d'immersion  
Pour évaluer le comportement de la couche passive dans le cas d'une immersion prolongée, l'échantillon d'alliage a été plongé de façon continue durant 96 heures

dans la solution à pH 7. Pendant la durée de l'immersion, seules des mesures d'impédances ont été régulièrement effectuées puisqu'elles sont les seules qui ne perturbent pas le système. Par soucis de reproductibilité, chaque mesure est effectuée 4 fois. La figure 5 (b) montre une diminution progressive de l'impédance, donc une diminution de la résistance totale de l'alliage avec l'augmentation de la durée de l'immersion. De 12 à 24 heures d'immersion, l'impédance électrochimique de l'alliage montre des résistances très élevées, mais on observe des dispersions aux basses fréquences probablement dues au faible courant interfacial quand le potentiel mixte est stable. La forme du diagramme change durant l'immersion. Au bout de 24 heures d'immersion, les diagrammes sont formés d'une seule boucle. Après 48 heures, il apparaît une boucle inductive aux basses fréquences. Selon De Wit et al <sup>[18]</sup>, l'apparition de la boucle inductive aux basses fréquences est attribuée aux phénomènes d'adsorption/désorption aux niveaux des défauts de structure de la couche passive du matériau.



**Figure 5 (b) :** Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'alliage en fonction de la durée d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 0,5M au pH 7.

du matériau. Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion sont résumés dans le tableau IV.

**Tableau IV :** Paramètre de corrosion en fonction de la durée d'immersion

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

L'alliage résiste très bien à la corrosion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M à pH 7 dans les 24 premières heures d'immersion. Mais après 48 heures, la vitesse de corrosion devient significative.

#### IV. Conclusion

Sur la base des résultats et discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- Les alliages d'aluminium recyclés par l'artisanat ne sont pas homogènes. La lenteur du refroidissement après la mise en forme conduit à la précipitation des éléments faiblement solubles dans l'aluminium. Des précipités tels que SiO<sub>2</sub>, CuAl<sub>2</sub> et Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ont été mises en évidence par diffraction de rayons X. Ces précipités réduisent considérablement la résistance à la corrosion aqueuse des alliages

- L'analyse élémentaire par ICP a montré que ces alliages contiennent des métaux lourds tels que le Plomb, le Cadmium, le Chrome, le Cobalt ... Ces matériaux présentent des risques de contamination de la chaîne alimentaire humaine en métaux toxiques.

- Dans une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 0,5 M de pH 7, l'alliage présente une très bonne résistance à la corrosion. Mais la résistance à la corrosion décroît fortement lorsque la solution devient acide ou alcaline. Dans le cas d'une immersion prolongée, la vitesse

de corrosion du matériau augmente avec le temps.

### **Bibliographie**

- [1] A. Picot, conférence ADNO, Paris (2007);
- [2] M. Laura Martin-Dùaz et Al, Arch. Environ. Contam. (2005) ;48, 233-241
- [3] F. A. Bitar et P. Delaunois, Determination of chemicals in human Blood (2005);
- [4] M. D. Benedetto, Les métaux Lourds. Dossiers SAM (1997) ;
- [5] Max Reboul, corrosion des alliages d'aluminium, Techniques de l'Ingénieur COR 325 ;
- [6] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium. Edition Dunod, Paris (1996), p 267 ;
- [7] M. Reboul, P. Meyer, Journal de Physique, Colloque C3 48 (1997) 881-888 ;
- [8] R. Ambat et al. Corrosion Science 48 (2006) 3455–3471 ;
- [9] F.M. Reis et al, Electrochimica Acta 51 (2006) 1780–1788 ;
- [10] Y. Liu et al, Corrosion Science 50 (2008) 1475-1480 ;
- [11] K. A. Yasakau et al, Electrochimica Acta 52 (2007) 7651-7659;
- [12] C. Déportes et Col. Électrochimie des solides, Presses Universitaires de Grenoble (1994), 157-158;
- [13] E.M. Sherif and Su-Moon Park, Effect of 1,5-Naphthalenediol on Aluminium Corrosion as a corrosion inhibitor in 0.5 M NaCl, Journal of Electrochemical Society, 152 (6) (2005) B205-B211;
- [14] M. M. Lohrengel, Materials and Engineering Reports, 11 (1993) 243-294.
- [15] R. Salghi Acta Chim. Slov. (2003) 50, 491–504;
- [16] H. Ezuber et al, Materials and Design 29 (2008) 801-805;
- [17] S. Rossi et al. / Materials Chemistry and Physics 105 (2007) 260–267;
- [18] De Wit et Al, Electrochimica acta 41 (1996) 1111- 1119.