

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEEN-

Faculté de Technologie
Département de Génie Civil

Thèse de Doctorat

SPECIALITE : GENIE CIVIL
Option : " Le matériau Béton "

Présentée par

M^{elle} SAIL Latéfa

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

Sujet de thèse :

ETUDE DE LA PERFORMANCE
D'INHIBITEURS DE CORROSION A BASE DE PHOSPHATE
POUR LES CONSTRUCTIONS EN BETON ARME

Soutenu le 2013, devant le jury composé de :

Pr A. MEGNOUNIF	Université de Tlemcen (Algérie)	Président
Dr V. BAROGHEL-BOUNY	IFFSTAR (France)	Examinatrice
Dr Z. ARRAR	Université de Tlemcen (Algérie)	Examineur
Pr F. GHOMARI	Université de Tlemcen (Algérie)	Encadreur
Pr A. KHELIDJ	IUT Saint Nazaire (France)	Encadreur
Dr A. BEZZAR	Université de Tlemcen (Algérie)	Encadreur

REMERCIEMENTS

Pour leur collaboration à la réalisation de cette thèse ; je tiens à remercier particulièrement :

Monsieur Abdellatif MEGNOUNIF, Doyen de la faculté de Technologie et Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de présider ce jury,

Madame Véronique BAROGHEL-BOUNY, Docteur, HDR, membre du département matériaux de l'IFSTTAR d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail,

Monsieur Zoheir ARRAR, Chef de département de chimie, Docteur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail,

Monsieur Fouad Ghomari, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir dirigé cette thèse, pour ses conseils précieux, son appui moral et sa patience.

Monsieur Abdelilah Bezzar, Docteur à l'université de Tlemcen, habilité de diriger la recherche scientifique d'avoir contribué à l'encadrement de cette thèse, pour ses conseils avisés et son soutien.

Monsieur Abdelhafid Khelidj, Professeur à l'université de Nantes, directeur adjoint laboratoire GeM, pour son encadrement, son accueil au laboratoire de recherche GeM dans le cadre du programme Tassili 10MDU811, afin de réaliser la plus grande partie de la phase expérimentale.

Monsieur Pierre Mounanga, Professeur à l'université de Nantes et Mme Stéphanie Bonnet, Docteur chercheur pour leurs conseils et directives lors de l'exécution des tests au sein du laboratoire de recherche GeM Saint Nazaire.

Monsieur Ahmed El Shami, Doctorant attaché au laboratoire de recherche GeM pour sa collaboration à la réalisation de la partie expérimentale relative aux mesures électrochimiques à Saint Nazaire.

Monsieur Omar Benali, Docteur en chimie et spécialiste en corrosion à l'université de Saida, pour ses conseils précieux, sa présence à plusieurs séances de travail, ses discussions fructueuses relatives aux résultats expérimentaux.

Monsieur Roger Coué, Assistant ingénieur au sein du laboratoire de recherche GeM, I.U.T Saint Nazaire pour son aide et sa présence lors des essais.

Monsieur Safi Benslimane, Responsable du laboratoire de Chimie des procédés à l'université de Tlemcen pour l'espace de travail réservé et son aide lors de la réalisation des mesures gravimétriques.

*à mes très chers parents,
mon Oncle Préféré Mohamed
mes sœurs et mes neveux.*

Résumé

Parmi les nombreuses pathologies responsables de la dégradation des ouvrages en génie civil, la corrosion des armatures en acier est à l'origine de surcoûts importants liés à la maintenance des constructions en béton armé. Il est par conséquent important de se mettre dans logique de la prévention en tentant d'inhiber les effets de cette maladie de manière à retarder le vieillissement des ouvrages. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail à caractère expérimental.

Dans la première partie, nous avons mis en revue les connaissances de base relatives à la corrosion des ouvrages exposés à cette pathologie avec une technique de protection récemment connue ; celle de l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Deux modes d'inhibition de la corrosion sont fréquemment utilisés et se présentent soit sous la forme d'un adjuvant mélangé à l'eau de gâchage ou dans la masse du béton frais, soit par la technique d'imprégnation en surface (inhibiteurs migrateurs) sur du béton à l'état durci. Nous avons opté, dans la deuxième partie, pour le premier mode en testant des inhibiteurs à base de phosphate. Dans le but d'évaluer les efficacités inhibitrices des produits testés, d'une part, dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton frais et d'autre part, dans des échantillons de béton, nous avons utilisé à la fois les méthodes électrochimiques et gravimétriques. L'analyse de la surface de l'acier a été examinée par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X en vue de diagnostiquer l'état de surface du film formé par l'inhibiteur, en prenant en considération différentes durées d'immersion.

Mots clés : Acier, Béton, Corrosion, Electrochimie, Inhibiteur, Phosphate, Prétraitement.

Abstract

Among the many pathologies responsible for the degradation of civil engineering structures, corrosion of steel reinforcement is causing significant additional costs associated with the maintenance of reinforced concrete structures. It is therefore important to put logic in the prevention by inhibiting the effects of this pathology in order to delay the aging structures. That is the context of our experimental work.

In the first part, we exposed clear knowledge of corrosion basics, as well as various works on this type of pathology with a protection technique that recently experienced which is the use of corrosion inhibitors.

Two modes of corrosion inhibition are frequently used and are either in the form of an additive mixed with the mixing water or the fresh concrete mass or by surface impregnation technique (migratory inhibitors) on the concrete in the cured state. We opted in the second part, the first mode, by testing inhibitors basis of phosphate. In order to evaluate the inhibitory efficiencies of the tested products first, in solutions simulating synthetic pores of fresh concrete and then in concrete samples, we used both electrochemical and gravimetric methods. The analysis of the steel surface was examined by scanning electron microscopy and X-ray diffraction in order to diagnose the state of the surface of the film formed by the inhibitor, taking into account different immersion times.

Keywords: Concrete, Corrosion, Electrochemical, Inhibitor, Phosphate, Pretreatment, Steel.

ملخص

من بين العديد من الأمراض المسؤولة عن تدهور الهياكل في الهندسة المدنية، تآكل الحديد الذي يسبب تكاليف إضافية كبيرة مرتبطة بصيانة هياكل الخرسانة المسلحة. ولذا فمن المهم محاولة كبح آثار هذا المرض من أجل تأخير شيخوخة الهياكل. وفي هذا السياق يتجلى عملنا التجريبي.

في الجزء الأول، استعرضنا قاعدة معارف حول تآكل الهياكل المعرضة لهذه الظاهرة مع تقنية الحماية المعروفة مؤخرا، وهي استخدام مثبتات التآكل.

وكثيرا ما يستخدم نوعان من تثبيط التآكل إما على شكل مادة مضافة مختلطة مع ماء الخلط أو كتلة الخرسانة الطازجة أو عن طريق تقنية التثريب السطحية (المثبتات المهاجرة) على الخرسانة الصلبة. اخترنا في الجزء الثاني، أول طريقة اختبار على مثبتات أساسها الفوسفات. من أجل تقييم مدى كفاءة التثبيط على المواد المختبرة أولا على مستوى محاليل مشابهة لمحاليل مسام الخرسانة وبعد ذلك في عينات الخرسانة، استخدمنا كلا من الطرق الكهروكيميائية و الجاذبية. تم كذلك فحص وتحليل سطح الحديد المعالج مسبقا بواسطة المجهر الإلكتروني و الأشعة السينية لتقييم حالة سطح الفيلم التي تشكلت بعد المعالجة وفقا لمراحل العمر المختلفة.

الكلمات الأساسية: إلكترونكيميااء، حديد، خرسانة، التآكل، تثبيط، الفوسفات، المعالجة المسبقة.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des abréviations	vi
Liste des figures	viii
Liste des Tableaux	xiv
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Aspects Bibliographiques - Etat de l'Art	5
1.1 Introduction.....	6
1.2 Notions de rappel sur l'hydratation du ciment.....	6
1.2.1 L'hydratation du ciment.....	6
1.2.2 La chimie de la solution des pores.....	7
1.3 La corrosion des armatures.....	8
1.3.1 Définition de la corrosion des armatures.....	8
1.3.2 Principe de la Corrosion.....	9
1.3.3 Les étapes de la corrosion des armatures dans le béton.....	10
1.3.4 Les vitesses de corrosion.....	11
1.4 Moyens de lutte contre la corrosion des armatures.....	11
1.4.1 Les traitements de surface.....	12
1.4.2 Les traitements électrochimiques.....	12
1.5 Les inhibiteurs de corrosion.....	13
1.5.1 Définition	13
1.5.2 Histoire de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	13
1.5.3 Classes des inhibiteurs de corrosion.....	14
1.5.4 Isothermes d'adsorption.....	19
1.5.5 Méthode d'application des inhibiteurs dans le béton.....	23
1.5.6 Pouvoir protecteur des films formés.....	24
1.5.7 Action des inhibiteurs de corrosion.....	25
1.5.8 Influence des inhibiteurs sur les propriétés du béton.....	27
1.5.9 L'inhibition de la corrosion par des produits à base de phosphates.....	30
1.6 Conclusion.....	36
Chapitre 2 : Méthodes d'Evaluation De la Corrosion des Armatures	38
2.1 Introduction.....	39

2.2 Tests de mesures de corrosion.....	40
2.3 Méthodes gravimétriques.....	40
2.3.1 Etat de l'art.....	41
2.3.2 Méthodes et mesures.....	42
2.4 Méthodes Electrochimiques.....	42
2.4.1 Mesure du potentiel de corrosion.....	42
2.4.2 Potentiel à circuit ouvert.....	44
2.4.3 Méthodes stationnaires (courbes de polarisation).....	45
2.4.4 Méthodes transitoires: La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	49
2.5 Techniques d'Analyse de Surface.....	56
2.5.1 La Diffraction des rayons X (DRX).....	56
2.5.2 La microscopie électronique à balayage MEB.....	57
2.5.3 La Spectroscopie des photoélectrons (XPS).....	57
2.6 Conclusion.....	58
Chapitre 3: Partie Expérimentale - Mesures Gravimétriques.....	59
3.1 Introduction.....	60
3.2 Conditions expérimentales.....	60
3.2.1 Méthodologie.....	60
3.2.2 Milieux d'étude.....	61
3.2.3 Traitement des échantillons en acier.....	62
3.2.4 Matériel Nécessaire.....	62
3.2.5 Inhibiteurs testés	63
3.3 Procédure expérimentale.....	63
3.4. Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices.....	63
3.4.1 Phosphate de Sodium (Inhibiteur 1).....	64
3.4.2 Monohydrogénophosphate de Potassium (2 ^{ème} Inhibiteur).....	65
3.4.3 Monofluorophosphate de Sodium (3 ^{ème} Inhibiteur).....	67
3.5. Evolution du pH.....	69
3.5.1 Phosphate de Sodium (Inhibiteur 1).....	69
3.5.2 Monohydrogénophosphate de Potassium (2 ^{ème} Inhibiteur).....	70
3.5.3 Monofluorophosphate de Sodium (3 ^{ème} Inhibiteur)	72
3.6 Isothermes d'adsorption.....	73
3.7 Etude de la cinétique de corrosion.....	76

3.7.1 Vitesses de corrosion.....	76
3.7.2 Evolution du pH.....	78
3.8 Conclusion.....	79
Chapitre 4 : Mesures Electrochimiques - Influence de la Concentration.....	81
4.1 Introduction	82
4.2 Procédure Expérimentale.....	82
4.3 Etude de l'inhibition de corrosion par le Phosphate de sodium Na_3PO_4	83
4.3.1 Mesures du Potentiel à circuit ouvert OCP.....	83
4.3.2 Courbes de Polarisation linéaire.....	84
4.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	89
4.3.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase.....	92
4.3.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant Na_3PO_4 à Cop.....	93
4.4 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par K_2HPO_4	95
4.4.1 Courbes de stabilisation OCP.....	95
4.4.2 Courbes de polarisation linéaire	97
4.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	99
4.4.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase.....	101
4.4.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant K_2HPO_4 à Cop.....	102
4.5 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monofluorophosphate de sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	103
4.5.1 Courbes de stabilisation OCP.....	103
4.5.2 Courbes de polarisation linéaire.....	104
4.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	106
4.5.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase.....	108
4.5.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à Cop.....	109
4.6. Calcul des efficacités inhibitrices.....	110
4.7 Conclusion.....	114
Chapitre 5: Mesures Electrochimiques - Influence de la Durée d'Immersion.....	116
5.1 Introduction.....	117
5.2 Procédure expérimentale.....	117

5.2.1 Préparation des échantillons.....	117
5.2.2 Méthodes et mesures.....	118
5.3 Mesures électrochimiques à Blancs.....	118
5.4 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Phosphate de sodium	118
5.4.1 Diagrammes de stabilisation du potentiel OCP.....	118
5.4.2 Diagrammes de Polarisation linéaire.....	119
5.4.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	122
5.4.4 Mesures Analytiques MEB et EDX.....	128
5.5 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monohydrogénophosphate de potassium	136
5.5.1 Courbes de Stabilisation OCP.....	136
5.5.2 Diagrammes de Polarisation linéaire.....	138
5.5.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	139
5.5.4 Analyse MEB et EDX suivant les différentes durées d'immersion dans 1M K ₂ HPO ₄	144
5.6 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monofluorophosphate de sodium.....	148
5.6.1 Courbes de Stabilisation OCP.....	148
5.6.2 Diagrammes de Polarisation linéaire.....	150
5.6.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	151
5.6.4 Analyse MEB et EDX suivant les différentes durées d'immersion dans 1M Na ₂ PO ₃ F.....	155
5.7 Etude comparative des trois inhibiteurs.....	159
5.8 Conclusion.....	163
Chapitre 6: Inhibition de La Corrosion des Armatures dans le Béton.....	166
6.1 Introduction.....	167
6.2 Préparation des échantillons.....	167
6.2.1 Formulation des bétons utilisés.....	168
6.2.2 Confection des éprouvettes.....	168
6.3 Tests de corrosion accélérée.....	170
6.4 Mesures électrochimiques.....	170
6.4.1 Potentiel à Circuit ouvert OCP.....	172
6.4.2 Diagrammes de Polarisation linéaire.....	173

6.4.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	176
6.5 Etat des armatures après les tests électrochimiques.....	181
6.5.1 Généralités sur les produits de corrosion.....	181
6.5.2 Nature du film inhibiteur formé par les phosphates.....	182
6.5.3 Observation visuelle des armatures testées.....	182
6.6 Conclusion.....	184
Conclusion Générale.....	185
Références Bibliographiques.....	192
Annexes	212

Liste des Abréviations

Symboles Romains

a	Constante d'interaction par attraction ou répulsion
C _{corr}	Taux de corrosion
C _{dl}	Capacité double couche du film
C _i ou C _{inh}	Concentration de l'inhibiteur en solution
CN	Nitrite de calcium
d	Distance entre les plans réticulaires du composé
E	Potentiel de l'électrode
E ₀	Amplitude du signal
ED	Eau distillée
EI	Pouvoir protecteur ou efficacité inhibitrice
EI _G	Efficacité inhibitrice par mesures gravimétriques
EI _i	Efficacité inhibitrice par Polarisation linéaire
EI _{Ret}	Efficacité inhibitrice par SIE
E _{ocp}	Potentiel de stabilisation OCP
E _{corr}	Potentiel de corrosion
I	Densité du courant mesuré correspondant au processus mixte
I*	Densité du courant corrigé de la diffusion
I _l	Densité du courant limite de diffusion
I _{corr}	Courant de corrosion
I _{0corr}	Courant de corrosion en absence d'inhibiteurs
K	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
K _{ads}	Coefficient d'adsorption
M ₁	Masse initiale
M ₂	Masse finale
MFP	Monofluorophosphate
N _i	Nombre de sites d'adsorption occupés
N ₀	Nombre de sites total
OCP	Potentiel à circuit ouvert
Q _{ads}	Chaleur d'adsorption
q	Charge à l'interface mercure – solution
Q	Capacité d'élément de phase CPE
R	Constante des gaz parfaits

Rct	Résistance de transfert de charge
Rct0	Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteurs
Rp	Résistance de polarisation
Rs	Résistance de l'électrolyte
S	Surface de l'acier
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
T	Température de l'électrolyte
V_{inh}	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteurs
V_0	Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteurs
w	Tension de fréquence sinusoïdale
X	Nombre de molécules d'eau désorbées
Zd	Impédance de diffusion ou élément de Warburg (W)
Zf	Impédance faradique
Zw	Impédance représente le rapport entre le potentiel et le courant
Z'	Impédance de la partie réelle
Z''	Impédance de la partie imaginaire

Symboles Grecs

β_a	Branche de Tafel anodique
β_c	Branche de Tafel cathodique
ΔE	Différence de potentiel
Δi	Valeurs des courants enregistrés dans OCP
ΔG_{ads}	Variation de l'énergie libre
ΔH_{ads}	Variation de l'enthalpie d'adsorption
$\Delta_{ads} H$	L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide
$\Delta_{ads} H_0$	L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand θ tend vers zéro
ΔS_{ads}	L'entropie de l'adsorption
ΔM	Différence entre masse initiale et finale
θ	Angle de déphasage entre la tension et le courant
θ_i	Recouvrement de la surface
σ	Tension superficielle
λ	Largeur d'onde du faisceau diffracté
φ	Différence de potentiel
Γ_∞	Adsorption limite correspondant à $C \rightarrow \infty$.

Liste des Figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Illustration des réactions chimiques de corrosion dans le béton.....	9
Figure 1.2 : Schéma de Tutti.....	11
Figure 1.3 : Nombre de Références sur les inhibiteurs de corrosion.....	14
Figure 1.4 : Action inhibitrice sur la surface du métal a) inhibiteur anodique, b) inhibiteur cathodique, c) inhibiteur mixte.....	16
Figure 1.5 : Action de l'inhibiteur migrateur dans le béton.....	24
Figure 1.6 : Effet des inhibiteurs à base de phosphate dans la corrosion du béton.....	31

Chapitre 2

Figure 2.1 : Dispositif de mesure du potentiel de corrosion d'une armature.....	43
Figure 2.2: Exemple d'une présentation graphique du potentiel à circuit ouvert.....	44
Figure 2.3: Analogie électrique de la double couche.....	47
Figure 2.4: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Polarisation Linéaire.....	47
Figure 2.5 : Circuit équivalent de Randles.....	53
Figure 2.6: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.....	55
Figure 2.7: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.....	56
Figure 2.8: Diagramme d'impédance en présence d'effets d'adsorption.....	56

Chapitre 3

Figure 3.1: Organigramme de la procédure expérimentale (Perte de masse).....	60
Figure 3.2: Dispositif expérimental pour les essais de perte de masse.....	62
Figure 3.3 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du phosphate de sodium.....	64

Figure 3.4: Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du phosphate de sodium.....	65
Figure 3.5: Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Monohydrogénophosphate de Potassium.....	66
Figure 3.6: Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Monofluorophosphate de Sodium	67
Figure 3.7: Analyse comparative des efficacités inhibitrices des trois inhibiteurs étudiés dans les trois milieux utilisés.....	68
Figure 3.8 : Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du Phosphate de Sodium à t initial et t 24h	70
Figure 3.9 : Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du Monohydrogénophosphate de potassium à t initial et t 24h.....	71
Figure 3.10 : Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du Monofluorophosphate de sodium à t initial et t 24h.....	73
Figure 3.11 : Variation de C/θ en fonction de la concentration C des trois inhibiteurs	74
Figure 3.12: Evolution des vitesses de corrosion en fonction du temps pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux	76
Figure 3.13: Evolution des Efficacités inhibitrices en fonction du temps pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux	77
Figure 3.14: Evolution du pH des solutions en fonction du temps pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux	78
 Chapitre 4	
Figure 4.1 : Organigramme de la procédure expérimentale-Mesures électrochimiques.....	82
Figure 4.2 : Dispositif Expérimental – Mesures électrochimiques.....	83
Figure 4.3: Diagramme OCP pour l'acier immergé dans les trois milieux sans inhibiteurs.....	83
Figure 4.4: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Na_3PO_4 les trois milieux	84
Figure 4.5: Courbes de Polarisation linéaire dans les trois milieux en absence d'inhibiteurs.....	85
Figure 4.6: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans : les trois milieux	86

Figure 4.7: Courbes de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les trois milieux à Coptimale.....	88
Figure 4.8: a) Diagramme de Niquist impédance, b) circuit équivalent pour des solutions corrosives en absence d'inhibiteurs.....	89
Figure 4.9: Diagrammes de Niquist impédance pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans les trois milieux	90
Figure 4.10: Circuit électrique équivalent.....	91
Figure 4.11: Diagrammes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans les trois milieux	92
Figure 4.12: MEB de l'acier rincé dans des solutions en absence d'inhibiteur pendant 7j dans: les trois milieux	93
Figure 4.13: MEB de l'acier immergé dans Na_3PO_4 Cop dans les trois milieux.....	94
Figure 4.14: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du K_2HPO_4 dans les trois milieux.....	96
Figure 4.15: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du K_2HPO_4 dans les trois milieux	97
Figure 4.16: Diagrammes de Niquist de l'acier à différentes concentrations de K_2HPO_4	99
Figure 4.17: Circuit électrique équivalent.....	99
Figure 4.18: Diagrammes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du K_2HPO_4 dans les trois milieux	101
Figure 4.19: MEB et EDX de l'acier immergé dans K_2HPO_4 à Cop dans les trois milieux.....	102
Figure 4.20: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux.....	103
Figure 4.21: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux.....	104
Figure 4.22: Diagrammes de Niquist de l'acier à différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans : a) les trois milieux.....	106
Figure 4.23: Circuit électrique équivalent.....	106
Figure 4.24: Diagrammes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux.....	108

Figure. 4.25: MEB et EDX de l'acier immergé dans Na ₂ PO ₃ F Cop	
dans les trois milieux.....	109
Figure 4.26: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation	
linéaire pour Na ₃ PO ₄ dans les trois milieux.....	111
Figure 4.27: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation	
linéaire pour K ₂ HPO ₄ dans les trois milieux.....	112
Figure 4.28: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation	
linéaire pour Na ₂ PO ₃ F dans les trois milieux.....	113
 Chapitre 5	
Figure 5.1: Organigramme de la procédure expérimentale: Influence de la durée	
d'immersion.....	117
Figure 5.2: Courbes OCP par durée d'immersion dans Na ₃ PO ₄ les trois milieux.....	118
Figure 5.3: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans 1MNa ₃ PO ₄	
dans les trois milieux.....	120
Figure 5.4: Courbes de Niquist impédance de l'acier par durées d'immersions dans	
1MNa ₃ PO ₄ dans les trois milieux les trois milieux.....	122
Figure 5.5: Schématisation des diagrammes de Niquist.....	123
Figure 5.6 : Circuit électrique équivalent (prétraitement 1 M Na ₃ PO ₄).....	124
Figure 5.7: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion	
Dans 1M Na ₃ PO ₄ dans les trois milieux.....	127
Figure 5.8: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na ₃ PO ₄ pendant 1j.....	129
Figure 5.9: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na ₃ PO ₄ pendant 7j.....	130
Figure 5.10: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na ₃ PO ₄ pendant 14j.....	131
Figure 5.11: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na ₃ PO ₄ pendant 28j.....	132
Figure 5.12: Pourcentage massique dans la zone analysée pour les différentes	
durées d'immersion dans 1M Na ₃ PO ₄	133
Figure 5.13: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu1 en absence	
d'inhibiteurs (14j).....	134
Figure 5.14: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu2 en absence	
d'inhibiteurs (14j).....	135
Figure 5.15: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu3 en absence	
d'inhibiteurs (14j).....	136

Figure 5.16: Courbes OCP par durées d'immersion dans K_2HPO_4 dans les trois milieux.....	137
Figure 5.17: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans $K_2 HPO_4$ dans les trois milieux.....	138
Figure 5.18: Courbes de Niquist impédance de l'acier par durées d'immersions dans K_2HPO_4 dans les trois milieux.....	140
Figure 5.19: Circuit électrique équivalent (prétraitement 1M K_2HPO_4).....	140
Figure 5.20: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion dans Na_3PO_4 dans les trois milieux	143
Figure 5.21: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 1j.....	144
Figure 5.22: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 7j.....	145
Figure 5.23: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 14j.....	146
Figure 5.24: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 28j.....	147
Figure 5.25: Pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M K_2HPO_4	148
Figure 5.26: Courbes OCP par durée d'immersion dans 1M Na MFP dans les trois milieux.....	149
Figure 5.27: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans 1M Na_2PO_3F dans les trois milieux.....	150
Figure 5.28: Courbes de Niquist impédance de l'acier par durées d'immersions dans 1M Na_2PO_3F dans les trois milieux.....	152
Figure 5.29: Circuit électrique équivalent (prétraitement 1M Na_2PO_3F)... ..	152
Figure 5.30: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion dans 1M Na_2PO_3F dans les trois milieux.....	154
Figure 5.31: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_2PO_3F pendant 1j.....	155
Figure 5.32: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_2PO_3F pendant 7j.....	156
Figure 5.33: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_2PO_3F pendant 14j.....	157
Figure 5.34: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_2PO_3F pendant 28j.....	158
Figure 5.35: Pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M Na_2PO_3F	159
Figure. 5.36: Evolution du courant de corrosion des trois inhibiteurs dans les trois milieux.....	160

Figure. 5.37: Evolution de la Résistance de transfert de charge des trois inhibiteurs dans les trois milieux.....	161
Figure. 5.38: Evolution des efficacités inhibitrices $EI_i\%$ et $EI_{Rt}\%$ des trois inhibiteurs dans les trois milieux.....	162

Chapitre 6

Figure. 6.1: Armatures prétraitées destinées à la confection du béton armé.....	167
Figure.6.2 : Organigramme de la procédure expérimentale.....	169
Figure.6.3 : Eprouvettes cylindriques en béton armé soumises aux tests de corrosion accélérée.....	170
Figure 6.4: Dispositif expérimental- Mesures électrochimiques sur des échantillons en béton armé.....	171
Figure 6.5: Schéma d'une éprouvette cylindrique en béton armé utilisé pour les tests.....	171
Figure 6.6: Diagrammes de Stabilisation OCP : a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.....	172
Figure 6.7: Diagrammes de Polarisation Linéaire: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.....	174
Figure 6.8 : Valeurs des taux de corrosion C_{cor} suivant les deux cas étudiés.....	176
Figure 6.9: Diagrammes de Niquist Impédance: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.....	177
Figure 6.10: Circuits électriques équivalents : a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.....	177
Figure 6.11: Efficacités inhibitrices obtenues par méthodes électrochimiques.....	179
Figure 6.12: Diagrammes de Bode- Angle de Phase: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.....	180
Figure 6.13: Observation visuelle des armatures après écrasement des éprouvettes.....	183

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 Etat récapitulatif sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	29
Tableau 1.2 Emploi des phosphates dans l'inhibition de la corrosion des armatures.....	32

Chapitre 2

Tableau 2.1: Corrosion Interprétations (ASTM C 876).....	43
--	----

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Composition pondérale des milieux d'étude.....	61
Tableau 3.2 : Composition minérale de l'acier étudié.....	62
Tableau 3.3 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 dans les trois milieux.....	64
Tableau 3.4 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 dans les trois milieux.....	66
Tableau 3.5 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux.....	67
Tableau 3.6 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à t initial et t 24h dans les trois milieux.....	69
Tableau 3.7 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à t initial et t 24h dans les trois milieux.....	71
Tableau 3.8 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à t initial et t 24h dans les trois milieux.....	72
Tableau 3.9 : Valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} et l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} pour les deux inhibiteurs dans les trois milieux.....	75

Chapitre 4

Tableau 4.1: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les trois milieux à Blancs.....	85
Tableau 4.2: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence de Na_3PO_4	87
Tableau 4.3: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à Coptimale.....	88
Tableau 4.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à Blancs.....	89

Tableau 4.5: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de Na_3PO_4	91
Tableau 4.6: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence de K_2HPO_4	98
Tableau 4.7 : Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de K_2HPO_4	100
Tableau 4.8: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	105
Tableau 4.9: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	107
Tableau 4.10 : Concentrations optimales des inhibiteurs étudiés.....	110

Chapitre 5

Tableau 5.1 : Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans $1\text{M Na}_3\text{PO}_4$	121
Tableau 5.2: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans $1\text{M Na}_3\text{PO}_4$	125
Tableau 5.3: Pourcentage massique d'éléments dans la zone analysée (Immersion dans $1\text{M Na}_3\text{PO}_4$).....	132
Tableau 5.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans $1\text{M K}_2\text{HPO}_4$	139
Tableau 5.5: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion $1\text{M K}_2\text{HPO}_4$	141
Tableau 5.6: Pourcentage massique d'éléments dans la zone analysée (Immersion dans $1\text{M K}_2\text{HPO}_4$).....	148
Tableau 5.7: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	151
Tableau 5.8: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	153
Tableau 5.9: Pourcentage massique d'éléments dans la zone analysée (Immersion dans $1\text{M Na}_2\text{PO}_3\text{F}$).....	159

Chapitre 6

Tableau 6.1: Formulation d'un béton de référence (local) pour 1m ³	168
Tableau 6.2: Composition chimique du ciment CEM II/A CPJ 42,5 (en %).....	168
Tableau 6.3: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier dans un Béton armé adjuvanté, et Béton avec armatures prétraités....	174
Tableau 6.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de l'impédance de l'acier dans un Béton armé adjuvanté, et Béton avec armatures prétraités.....	178

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La durée de vie des structures en béton armé est conditionnée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que par la capacité des matériaux constitutifs à se protéger contre ces attaques.

La corrosion des armatures est l'une des causes majeures de dégradation des structures en béton armé. Lorsque le béton frais est mis en place autour de l'acier, des composés permettant la passivation du métal se forment progressivement, telle que la ferrite de calcium hydraté ($4.Ca O. Fe_2O_3. 13H_2O$). Plus exactement, l'armature est recouverte d'une fine couche protectrice de produits blancs, à base de ferrite et d'hydroxyde de calcium qui lui confère une protection suite à l'alcalinité de la solution interstitielle du béton (pH élevé, de l'ordre de 13). Une telle protection disparaît si la solution interstitielle a disparu (cas des grandes fissures qui atteignent les armatures) ce qui ne correspond plus à un béton sain.

Lorsqu'une armature se corrode, elle subit une dissolution plus ou moins localisée. De plus elle se recouvre de produits de corrosion (rouille classique de couleur rougeâtre) instables. Dans un béton plutôt poreux et humide, ces produits traversent l'enrobage et finissent par tacher la surface du parement. Dans le cas le plus classique, d'un béton relativement sec, les produits de corrosion gonflent en déformant fortement l'enrobage et, sous l'effet d'une pression, finissent par fissurer le béton ou par provoquer des éclatements (épaufrures). Donc, la corrosion induit une modification de l'adhérence acier - béton, une réduction de la section des barres d'acier, une réduction de la ductilité de l'acier ainsi qu'un endommagement périphérique du béton dû à la pression des produits de corrosion. Tous ces aspects peuvent conduire à la diminution de la capacité portante de la structure.

Le béton armé est atteint de corrosion de ses armatures pour deux différentes raisons connues, la carbonatation et la pénétration des ions chlorures. L'attaque des armatures par diffusion des ions chlorures à travers les pores du béton est plus sévère et rapide puisqu'elle entraîne une corrosion localisée qui affecte sensiblement le métal. Tout en sachant qu'à l'étape de la construction, la durabilité des bétons armés et/ou précontraints représente le facteur clé du développement durable dont la première dimension peut être abordée par l'analyse du cycle de vie des structures.

Afin d'atténuer les risques de corrosion dans les armatures du béton; une série de traitements à vocation préventive et/ou curative est disponible. Ces traitements peuvent être classés en deux grandes familles qui sont les traitements de surface et les traitements électrochimiques. Les traitements de surface ont pour but de protéger la surface du béton de la pénétration des agents nécessaires à l'amorçage et au développement du phénomène de corrosion. Ils comprennent les hydrofuges, les revêtements de surface (peintures, lasures, etc.), les enduits pour le bâtiment, dont l'efficacité est liée à la qualité de l'adhérence avec le support, ainsi qu'à la nature et à l'épaisseur de la couche appliquée. Dans cette même famille, on distingue; les inhibiteurs de corrosion qui correspondent à des composés

INTRODUCTION GENERALE

chimiques ralentissant l'amorçage du processus de corrosion lorsqu'ils sont au contact du métal. Leur efficacité est liée à la capacité qu'ils ont de migrer jusqu'aux armatures, et par conséquent à l'enrobage de ces dernières et aux caractéristiques du béton.

Les traitements électrochimiques correspondent à deux familles distinctes: les procédés de réalcalinisation et/ou de déchloruration (traitements temporaires) et la protection cathodique (traitement permanent). Les premiers ont pour but, d'une part, d'augmenter le pH de la solution interstitielle du béton carbonaté autour des armatures, permettant ainsi de les replacer dans un milieu passivant et, d'autre part, d'extraire les ions chlorures présents dans le cas des environnements concernés. Les traitements par protection cathodique consistent à abaisser le potentiel électrochimique des armatures jusqu'à une valeur seuil (potentiel de protection) pour laquelle la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable. Ces méthodes nécessitent une main d'œuvre spécialisée ; toutefois, un entretien rigoureux et permanent est indispensable afin d'assurer le bon fonctionnement de ces techniques. Cette condition n'est pas toujours garantie, ce qui limite le recours à ces procédés de traitement.

Durant ces deux dernières décennies, une nouvelle méthode de lutte contre la corrosion des armatures dans le béton qui s'avère efficace, économique et pratique a été développée; elle consiste à incorporer des inhibiteurs de corrosion dans le béton frais, qui a pour conséquence de retarder le temps d'amorçage de corrosion. Parmi les inhibiteurs de corrosion qui ont prouvé une efficacité remarquable sans pour autant altérer les propriétés du béton, on distingue, les nitrites de calcium qui étaient jadis, utilisés dans le béton par les japonais vers les années 60. Par ailleurs, leur inconvénient majeur réside dans leur effet de toxicité sur l'environnement ce qui a incité les chercheurs à trouver d'autres générations d'inhibiteurs de corrosion qui ne présentent pas d'effets toxiques.

L'objectif de ce travail de recherche est de développer une méthode pratique, économique et efficace en s'inspirant des études antérieures sur les inhibiteurs de corrosion, particulièrement, les inhibiteurs à base de phosphate qui ont déjà prouvé une efficacité remarquable contre la corrosion des pipelines et éléments industriels dans le béton armé. Dans cette optique, nous avons sélectionné trois types d'inhibiteurs à base de phosphate qui n'ont pas présenté d'effets toxiques à moyen ou à long terme et qui sont : le Phosphate de Sodium (Na_3PO_4), le Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et le Monofluorophosphate de sodium (NaMFP) ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$). Et ainsi nous avons testé l'habilité de ces produits à inhiber la corrosion des aciers d'abord dans des milieux synthétiques du béton, et ensuite dans des bétons ordinaires. Un intérêt particulier a été porté aux produits chimiques dérivés du sodium et du potassium, dans ce contexte, la variété des inhibiteurs de corrosion étudiés fait l'objet d'une comparaison entre les efficacités inhibitrices pour choisir le meilleur produit qui offre une protection maximale contre la corrosion.

INTRODUCTION GENERALE

Le contrôle de la corrosion des armatures exposées à un milieu simulant le milieu marin de la méditerranée (3% de NaCl) a été réalisé par mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse, et électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, polarisation linéaire) reposant sur l'examen de l'évolution du courant et potentiel de corrosion autour de l'acier et définissant par conséquent les différents paramètres physiques décrivant l'état du système. Ces tests ont été réalisés d'abord sur des ronds à béton en acier usinés et exposées d'une part au milieu contaminé par les chlorures (3% de NaCl) et d'autre part à deux milieux simulant les pores du béton saturés et synthétiques chargés par les chlorures. Ensuite, ces mesures électrochimiques ont été faites sur les éprouvettes en béton.

Cette étude s'articule sur deux volets, le premier consiste à examiner l'influence de l'addition de concentrations progressives en inhibiteurs aux trois milieux précités afin d'évaluer la concentration optimale et l'efficacité maximale d'inhibition de corrosion. Tandis que la deuxième partie, traite de l'influence du prétraitement des armatures par une concentration inhibitrice molaire sur l'inhibition de la corrosion afin de mettre en exergue l'influence de la durée de rinçage sur le processus global de l'inhibition.

De plus, l'examen de la morphologie de la structure de l'acier dans les différents cas étudiés a été analysé par microscopie électronique à balayage « MEB » et diffraction aux rayons X « EDX » afin d'identifier les produits précipités en surface et la nature du film adsorbé.

Le mémoire est structuré en six chapitres :

Le premier chapitre présente un état de l'art portant sur les différents travaux effectués, par ordre chronologique, sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton en vue d'inscrire notre travail dans la continuité des recherches antérieures.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'évaluation de la corrosion des armatures dans le béton et à la définition des paramètres électrochimiques qui contribuent à l'estimation de l'évolution de la corrosion.

Le troisième chapitre a trait à la première phase expérimentale réservée aux mesures gravimétriques et par conséquent l'évaluation des efficacités inhibitrices des trois produits inhibiteurs testés dans les milieux d'étude ainsi que l'évolution de leurs pH. Une étude cinétique de la corrosion a été effectuée par perte de masse pour les inhibiteurs sélectionnés.

Dans le quatrième chapitre, où il s'agit en fait de la deuxième phase expérimentale, nous nous sommes focalisé sur les mesures électrochimiques en considérant les trois produits inhibiteurs testés, à différentes concentrations, afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice maximale par la méthode de polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique et ainsi suivre l'évolution des paramètres de corrosion (potentiel de corrosion E_{corr} , courant de corrosion I_{corr} , résistance de transfert de charge Rt , etc.). L'analyse de surface des aciers

INTRODUCTION GENERALE

immergés dans des solutions en absence et en présence d'une concentration optimale en inhibiteurs a été effectuée par microscopie électronique à balayage et tests de diffraction des rayons X.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'influence du prétraitement (durée de rinçage) des éprouvettes d'acier immergées dans une solution inhibitrice molaire pour différentes durées d'immersion : 1, 7, 14 et 28 jours. Les tests ont été effectués par des mesures électrochimiques déjà citées. Le rôle du prétraitement dans le processus global de l'inhibition de la corrosion des armatures dans le béton a été confirmé. Cependant, l'examen de la morphologie de la structure de la surface de l'acier prétraité à différentes durées d'immersion dans les solutions inhibitrices molaires a été réalisé afin d'identifier l'état du film formé ainsi que la nature des produits en surface.

A la suite des résultats obtenus, l'étude de l'inhibition de la corrosion d'armatures enfoncées dans le béton a été présentée dans le sixième chapitre. Des éprouvettes en béton ont été confectionnées à l'aide d'armatures prétraitées et d'autres par addition d'une concentration optimale en inhibiteurs à l'eau de gâchage; afin de subir les tests électrochimiques et définir par conséquent la méthode la plus fiable pour inhiber le risque de corrosion des armatures dans le béton.

Ce travail a été achevé par une conclusion générale qui met en exergue les enseignements relatifs à l'application des inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les ouvrages en béton armé évoluant dans des milieux agressifs, ainsi que des perspectives.

CHAPITRE 1
Aspects Bibliographiques
Etat de l’Art

1.1 Introduction

La corrosion présente la cause de détérioration la plus coûteuse en terme de maintenance des ouvrages en béton armé. Elle est à l’origine de nombreux défauts apparents qui, s’ils n’engendrent pas de pertes de capacité portante de la structure, se révèlent nuisibles à l’exploitation de l’ouvrage. Ceci nous conduit, à expliquer dans ce chapitre, les notions de base relatives à l’hydratation du ciment, le rôle de la solution interstitielle des pores du béton dans la passivation des armatures en acier et les mécanismes régissant le phénomène de corrosion.

Nous traiterons aussi, des moyens de lutte contre le phénomène de corrosion, et nous nous focaliserons davantage sur l’utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton suite aux avantages offerts par cette technique. Un intérêt particulier a été dédié aux inhibiteurs à base de phosphate qui feront l’objet de notre travail de thèse, suite à leur pouvoir protecteur remarquable signalé dans l’industrie pétrolière, les conduites souterraines, chambres de refroidissement, etc..

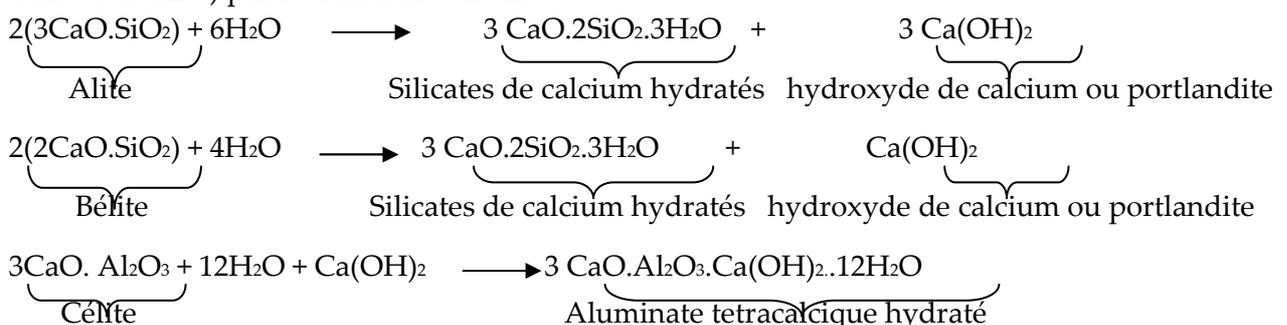
1.2 Notions de rappel sur l’hydratation du ciment

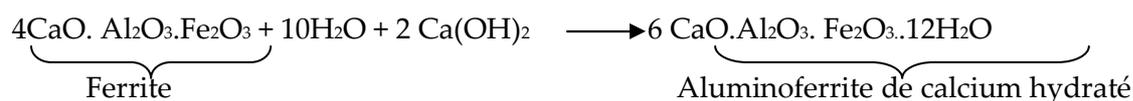
1.2.1 L’hydratation du ciment

Le ciment est un liant hydraulique qui, mélangé avec l’eau, donne des produits chimiquement stables même dans l’eau conférant au solide, après cure, une résistance mécanique élevée. Le ciment Portland, le plus répandu parmi les liants hydrauliques, est un mélange de gypse et clinker. Le clinker est un produit obtenu en cuisant, vers 1450° C, des mélanges appropriés de calcaire et d’argile. Le clinker du ciment Portland est donc un mélange de plusieurs constituants minéralogiques impurs [Che, 06].

L’hydratation du ciment est l’ensemble de réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l’eau. Ces réactions vont commencer dès la mise en contact de ces deux phases. L’hydratation du ciment s’opère par dissolution des solides anhydres, suivie d’une précipitation des hydrates formant une structure mécaniquement résistante. Les réactions d’hydratation forment la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, noté CH, sous forme de plaquettes hexagonales et des silicates de calcium hydratés, noté C-S-H [Gui, 04].

On peut présenter les réactions des différents composés du ciment Portland (Alite, Bélite, Célite et Ferrite) par les relations suivantes :





L'excès de calcium, libéré par les réactions d'hydratation du liant, se retrouvent sous forme de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristallisée. La portlandite (CH), formée lors de l'hydratation du ciment Portland est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5) [Cod, 07].

Plusieurs études ont été élaborées sur l'acier en présence d'un milieu électrolytique où la solution est l'hydroxyde de calcium saturé [Sar, 02(b) et Bla, 06] ; bien que la solution interstitielle des bétons contient aussi des ions supplémentaires différents selon le type de ciment utilisé [Mor, 87 et Pag, 83]. Les espèces ioniques majeures incluent les cations tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ et les anions tels OH^- et SO_4^{2-} . Les ions de sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, Na_2O et K_2O que l'on trouve dans le ciment. En revanche, les ions de sulfates peuvent provenir du gypse ajouté pendant la production du ciment, ou des agrégats contaminés, ou bien de l'eau de gâchage [Oli, 08].

1.2.2 La chimie de la solution des pores

Le processus de l'hydratation du ciment concerne essentiellement les interactions entre les composés solides et la phase liquide dans la pâte de ciment. Cette phase liquide contenant des ions, est appelée "solution du pore". La solution du pore est importante dans les applications du béton à cause des cinq facteurs qui suivent :

1. la phase liquide dans le béton est principalement responsable du transfert des substances et fournit des chemins pour la pénétration de substances externes,
2. la probabilité d'être en présence de la réaction Alkali-Silice « ASR », réaction de détérioration majeure observée dans quelques structures en béton, qui est due exclusivement à la concentration de l'hydroxyle dans la solution du pore, bien que la plupart du temps ce terme inclut les ions alcalins [Dia, 75],
3. l'hydratation des constituants du ciment contaminés est influencée par la composition chimique de la solution du pore en changeant la solubilité des précipitants [Van, 01],
4. l'importance du maintien de la haute alcalinité de la solution du pore pour stabiliser le film oxydant en surface de la barre d'acier qui inhibe la corrosion supplémentaire,
5. l'effet de quelques additions supplémentaires (fumées de silice, cendres volantes, etc.) dépend de la composition chimique de la solution du pore [Bro, 02 et Zho, 93].

En plus de l'influence chimique de la solution du pore sur les propriétés du béton, on peut avoir aussi des effets physiques ayant une incidence sur les propriétés globales du béton. Citons l'exemple de la solution du pore, qui se trouve concentrée de plus en plus suite au processus de l'hydratation, ce qui engendre la diminution de l'humidité relative interne dans les milieux du pore et aggrave ainsi l'effet de dessiccation.

La compréhension de ces phénomènes, a été à l'origine de nombreuses recherches sur la composition de la solution du pore de la pâte du ciment et du béton lors de ces dernières décennies [Ber, 04 ; Dia, 81 ; Lar, 90 ; Lon, 76 ; Lon, 73 ; Lot, 06 ; Pag, 83 ; Rot, 02 ; Des, 04 et Van, 01]. La plupart de ces recherches se sont concentrées sur le développement de la composition de la solution du pore dans la pâte du ciment hydratée à l'aide de tests expérimentaux. Les effets de différents facteurs sur la composition de la solution du pore ont été examinés, comme l'utilisation de matériaux complémentaires [Dia, 81 et Lon, 76], l'addition de sels minéraux [Pag, 83 ; Sch, 01 et Xu, 97], l'alcalinité du ciment [Deh, 02], la carbonatation du béton [Ans, 04] et lixiviation des substances [Sag, 97].

Les méthodes proposées par Taylor [Tay, 87] et d'autres développées par Brouwers et Van Eijk [Bro, 03] sont très utiles pour prévoir les concentrations alcalines dans un ciment portland durci et des pâtes de ciment hydraté [Che, 06].

1.3 La corrosion des armatures

1.3.1 Définition de la corrosion des armatures

La corrosion qui veut dire « *corros corrumpere* » en latin, désigne l'altération d'un objet par réaction avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ dans la majeure partie des cas) ; en d'autres termes, la corrosion veut dire l'oxydation d'une substance avec l'oxygène.

Le principal facteur de la corrosion de la pierre, des bétons, et des matériaux poreux en général, est le sel. Lorsqu'il pleut, l'eau pénètre dans les pores, introduisant le sel dissout. Lors du séchage, le sel cristallise et provoque un éclatement, semblable à l'effet du gel [Rau, 06].

L'acier enfoncé dans le béton est dans un état passif contre la corrosion dû à une couche de l'oxyde du fer mince formée sur l'acier qui reste stable dans un environnement hautement alcalin du béton. L'amorçage de la corrosion est initiée quand ce film protecteur est détruit (dépassivation) grâce principalement à deux causes principales: soit par l'attaque de chlorures provenant de l'eau de mer, du sel de déverglaçage, du sable marin, etc., sur l'acier ou par carbonatation du béton due à la réaction du CH en présence du dioxyde de carbone, responsable de la réduction de l'alcalinité du béton.

L'amorce de la corrosion, processus électrochimique, peut continuer jusqu'à la détérioration totale de la structure en béton armé. Un rapport publié par l'Administration d'Autoroute Fédérale (FHWA) en 2001 a affirmé que le coût global de réhabilitation des structures dégradées par la corrosion aux États-Unis (USA) était de 276 milliards de dollars (\$) par an [CCT, 01].

1.3.2 Principe de la Corrosion

La présence d'une quantité importante d'hydroxydes de calcium (CH) et relativement de quantités mineures d'éléments alcalins, comme le sodium et le potassium offrent au béton une alcalinité élevée (pH de 12 à 13); qui conduit par conséquent à la formation d'un film passif qui protège l'armature contre la corrosion [Vir, 98].

Lorsqu'une structure en béton armé est exposée à un milieu de sels dissous vaporisés ou eaux de mer, les ions chlorures pénètrent progressivement dans le béton à travers les pores du ciment hydraté, ainsi ces ions chlorures atteignent l'armature en s'accumulant jusqu'à un certain niveau de concentration, qui détériore le film passif et par conséquent la corrosion de l'acier s'amorce en présence d'oxygène et d'humidité dans l'interface acier-béton. Cette protection alors disparaît lorsque la solution interstitielle est affectée (cas des grandes fissures qui atteignent les armatures). En 1962, il a été indiqué que la concentration minimale de chlorures dans le béton qui affecte immédiatement l'acier et provoque l'amorce de la corrosion est de 0,15% de chlorures solubles par poids du ciment [Vir, 98].

La destruction du film passif et la dégradation du métal mettent en jeu un mécanisme de piles électrochimiques avec des zones anodiques, des zones cathodiques et un milieu électrolytique constitué par la solution interstitielle du béton. Au niveau de l'anode, le métal est dissous avec production d'électrons qui sont consommés au niveau de la cathode, par réduction de l'oxygène; cette réaction entraînant la libération d'ions hydroxyle OH⁻. Ces derniers réagissent ensuite avec les ions ferreux produits au niveau de l'anode pour former, en présence d'oxygène, des oxydes et hydroxydes de fer gonflants (voir figure 1.1). Les réactions produites sont :

Au niveau de l'anode, le fer se dissout: $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

À la cathode, l'oxygène réagit : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{OH}^-$

Dans tous les cas, la corrosion ne peut se développer qu'en présence d'oxygène, ce qui explique, entre autres, que les cinétiques de corrosion dans les structures immergées en béton armé sont très faibles [Car, 06].

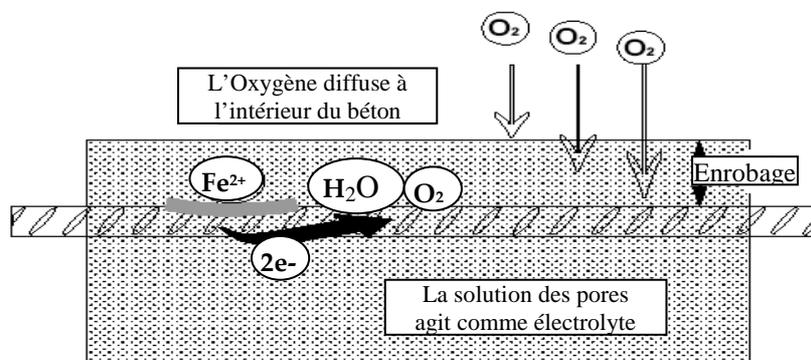


Figure 1.1 : Illustration des réactions chimiques de corrosion dans le béton [Rob, 99]

Donc, quatre ingrédients doivent être présents pour que le principe de corrosion se déclenche:

- Une anode,
- Une cathode,
- Une solution électrolytique (humidité),
- Une trajectoire électrique (par exemple, métal) afin de joindre l'anode et cathode.

Les zones anodiques et cathodiques sont localisées sur la surface de l'acier. Les électrons sont transférés de l'anode à la cathode à travers l'acier et les ions de l'hydroxyde sont transférés de la cathode à l'anode à travers la solution du pore de béton. Le taux de corrosion est par conséquent contrôlé à partir de l'une de ces deux réactions.

1.3.3 Les étapes de la corrosion des armatures dans le béton

La durée de vie d'une structure en béton armé a été étudiée par Tuuti [Tuu, 82]. La corrosion avec formation de rouille sur les armatures dans les bétons, comporte deux phases montrées dans la figure 1.2 :

1.3.3.1 Une première phase (ou stade) : celle qui correspond au temps t_0 ; les éléments agressifs, tels que le dioxyde de carbone (CO_2) ou les chlorures (Cl^-), présents dans le milieu environnant, pénètrent dans le béton en quantités suffisantes pour détruire le film passif. C'est le stade d'amorçage ou d'incubation. La corrosion des armatures commence, lorsque les produits formés à leur surface ne les protègent plus (dépassivation), car ils deviennent plus poreux. Un premier critère d'amorçage de la corrosion correspond donc à la modification de la nature de ces produits. Ce processus passe par des stades intermédiaires qui donnent des produits plus ou moins stables, les "rouilles vertes". Pour un béton évoluant dans un milieu environnant donné, l'amorçage de la corrosion survient plus tard, lorsque l'enrobage de l'acier est plus épais et plus compact. Cette période dépend de la cinétique de diffusion des chlorures, et du taux des chlorures liés [Bar, 08].

La phase d'incubation s'arrête, soit lorsque :

- les produits formés par les réactions internes du ciment atteignent un "volume critique" provoquant un gonflement néfaste du béton (par exemple, par réaction sulfatique),
- l'enrobage du béton ne protège plus les aciers contre la corrosion (si, par exemple l'enrobage est carbonaté), (voir fig. 1.2).

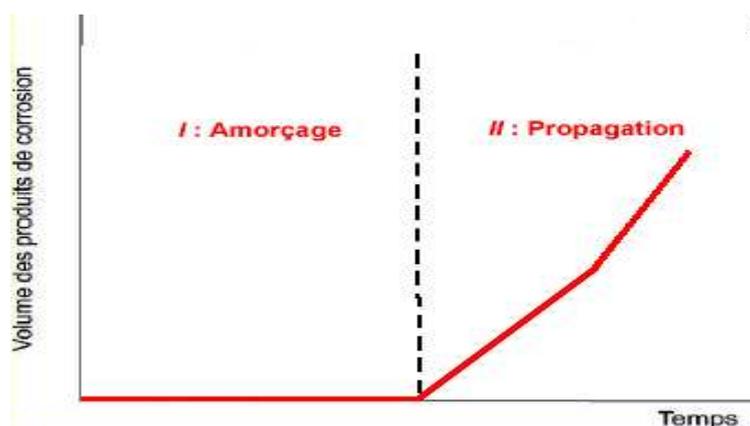


Figure 1.2 : Schéma de Tutti [Tuu, 82] modèle des phases de corrosion d'un acier dans un béton.

1.3.3.2 *Une seconde phase* : phase de propagation, qui commence lorsque ces corps agressifs dépassent le seuil d'initiation au niveau de la surface des armatures. Elle correspond à la croissance de la rouille, qui peut ensuite faire éclater le béton d'enrobage.

Elle s'appelle aussi, la phase de développement où les dégradations sont visibles. A ce stade, les réparations deviennent lourdes et coûteuses. Ces dégradations mises en évidence se présentent sous forme d'éclatements, d'épaufrures et de fissures du béton d'enrobage. D'autres mécanismes peuvent également être à l'origine de ce type de désordres.

Lorsque la corrosion est très avancée, des traces de rouille sont visibles, les armatures peuvent être mises à nu et leur corrosion par diminution de leurs sections, constatée.

1.3.4 Les vitesses de corrosion

La vitesse de corrosion dépend de nombreux facteurs et parmi les principaux qui interviennent dans la plupart des cas, on cite:

- Le renouvellement ou la stagnation du milieu: lorsque le milieu est constamment renouvelé, il y a apport continu des éléments responsables de la corrosion alors que sa stagnation conduit à une consommation de ces éléments pouvant aboutir à un équilibre final,
- L'agitation ou le repos du milieu: l'agitation disperse les produits de corrosion; on ne peut pas constater une éventuelle protection physique du métal par l'adhérence de ces produits alors que le repos favorise la formation de dépôts protecteurs,
- La température: la vitesse de corrosion croît généralement avec la température.

1.4 Moyens de lutte contre la corrosion des armatures

Afin d'atténuer les problèmes de corrosion, l'utilisation d'armatures résistantes à la corrosion (galvanisées, inoxydables ou en matériaux composites) [Véz, 97] est recommandée. En outre, il faut prévenir la pénétration des ions chlorures par l'emploi de béton plus

impermeable (BHP). Une série de traitements est préconisée contre l'effet de corrosion des armatures dans le béton, Ces traitements peuvent se classer en deux grandes familles :

1.4.1 Les traitements de surface : Ils comprennent les hydrofuges, les revêtements de surface (peintures, lasures, etc.) [Sco, 03] et les enduits pour bâtiment qui ont pour but de protéger la surface du béton de la pénétration des agents agressifs nécessaires à l'amorçage et au développement du phénomène de corrosion. Leur efficacité est liée à la qualité de l'adhérence avec le support, ainsi qu'à la nature et à l'épaisseur de la couche appliquée. Dans cette même famille, les inhibiteurs de corrosion [Ber, 02], qui sont utilisés soit comme addition au béton frais [Orm, 06] ou comme produits d'imprégnation en surface [Bat, 01], correspondent à des composés chimiques qui ralentissent ou arrêtent le processus de corrosion lorsqu'ils sont au contact du métal. Leur efficacité est liée à la capacité qu'ils ont de migrer jusqu'aux armatures, et par conséquent à l'enrobage de ces dernières et aux caractéristiques du béton.

1.4.2 Les traitements électrochimiques correspondent à deux familles distinctes :

- *Les procédés de réalcalinisation et/ou de déchloruration (traitements temporaires)* : Ils ont pour but, d'une part, d'augmenter le pH de la solution interstitielle du béton carbonaté autour des armatures, et d'autre part, d'extraire les ions chlorures présents dans le cas des environnements concernés. Le principe de ces traitements consiste à polariser les armatures les plus proches de la surface à l'aide d'une anode placée sur le parement et enrobée d'une pâte saturée d'un liquide convenablement choisi qui constitue l'électrolyte. Ainsi, le courant de polarisation circule de l'anode vers l'armature qui joue alors le rôle de cathode. Ce dernier peut être induit par un générateur électrique placé entre l'anode et l'armature (technique du courant imposé), ou en choisissant pour l'anode un métal moins noble que l'acier (technique du courant galvanique) [Joc, 03],
- *La protection cathodique* [Ped, 96] (*traitement permanent*) : Ces traitements fonctionnent sur le même principe de polarisation à l'aide d'une anode placée à la surface du parement ou noyée dans le béton d'enrobage. Cette technique consiste à abaisser le potentiel électrochimique des armatures jusqu'à une valeur seuil (potentiel de protection) pour laquelle la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable [Joc, 03].

Enfin, dans le cas des dégradations les plus sévères, un recalcul de la structure doit être effectué afin d'appliquer d'éventuels renforcements structuraux selon les différents cas présents.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion s'avère la plus fiable surtout pour un premier stade de corrosion « traitement préventif » ou pour un béton sain. Ils peuvent être une bonne alternative par rapport à d'autres méthodes de la protection ou de la réparation classique,

dus à leur coût inférieur et application facile. Ils ont démontré une efficacité remarquable dans l'industrie pétrolière, les canalisations souterraines [Mer, 00], les aires de stockage, les chambres de refroidissement, etc.

1.5 Les inhibiteurs de corrosion

1.5.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique liquide incolore prêt à l'emploi (organique ou inorganique) qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [Iso, 86]. L'imprégnation en phase aqueuse à base d'inhibiteurs de corrosion migre dans les bétons et se fixe à la surface des aciers tout en assurant un effet curatif ou préventif et prolonge la durée de vie des ouvrages en béton [Mor, 03].

La National Association of Corrosion Engineers (NACE) définit les inhibiteurs comme : "Une substance chimique qui, diminue le taux de corrosion en présence dans un système de corrosion à concentration convenable, sans changer considérablement la concentration de tout autre agent de corrosion". Cette définition exclut d'autres méthodes de protection contre la corrosion telles que les revêtements de l'acier, le comblement des pores et autres matières qui changent la concentration de l'eau, de l'oxygène et des chlorures [Les, 04]. Ses fonctions essentielles sont les suivantes :

- De pénétrer à travers une couche de béton très hétérogène par nature,
- De diminuer la vitesse de corrosion du métal, sans affecter ses propriétés (ni celles du milieu environnant),
- D'être stable dans le milieu considéré et compatible avec celui-ci, à la température d'utilisation,
- D'être efficace à la concentration recommandée,
- De ne pas être toxique.

1.5.2 Histoire de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

Les premiers inhibiteurs de corrosion volatils ont été utilisés en 1820 pour la protection des pipes. Les résultats relatifs aux études sur les inhibiteurs de corrosion (sels de zinc) en milieu neutre ont été publiés au plus tard en 1881 [Tho, 45] ; par ailleurs, le début du vingtième siècle a connu l'apparition d'un nombre considérable de brevets et d'articles scientifiques ayant trait aux inhibiteurs de corrosion. En effet, la première monographie consacrée aux inhibiteurs de corrosion des métaux a été publiée en 1953 par Rozenfel'd [Roz, 53]. Alors que le nombre de références sur les inhibiteurs de corrosion atteint 280 articles dans la 50^{ème} édition en 1956, et en 1990, ce nombre était encore volumineux.

Comme illustré sur la figure 1.3, on constate un foisonnement de travaux de recherche sur les inhibiteurs de corrosion dans la période 1990-1999, et le nombre de références pour les 9 années de 2000 à 2008, a doublé par rapport aux dix années antérieures.

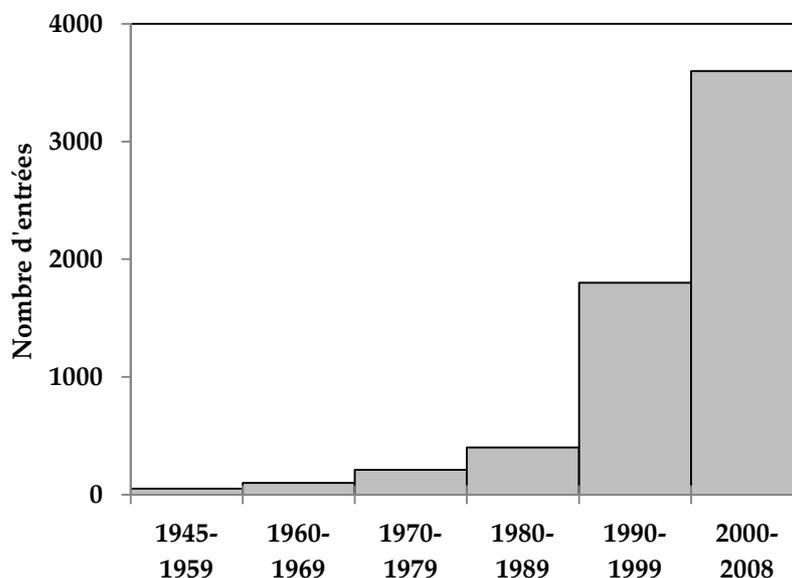


Figure 1.3: Nombre de Références sur les inhibiteurs de corrosion [Caf10]

Les inhibiteurs de corrosion ont été largement utilisés durant ces deux dernières décennies, parmi les plus connus, le nitrite de sodium $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisé en 1958 par l'Union Soviétique comme un inhibiteur de corrosion d'acier dans les produits de l'autoclave pour la réduction de l'alcalinité du béton. Cette innovation d'usage du $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ devint une stratégie de protection contre la corrosion causée par les sels de déverglaçage. Au Japon et aux États-Unis, le $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisé pendant plusieurs années [Soy, 08]. Le premier brevet a été accordé à une compagnie en 1977 pour application commerciale d'inhibiteur à base de nitrite.

Les applications chimiques et organiques des inhibiteurs de corrosion ont été développées dans l'industrie pétrolière vers les années 1950 et appliquées à l'industrie du béton vers 1990 [Kho, 07]. Parmi ces inhibiteurs organiques, on distingue les amines, les alkanolamines, leurs sels avec acides organiques et inorganiques et mélanges émulsionnés des esters, les alcools et les amines. Les inhibiteurs à vapeur et les inhibiteurs migrateurs sont des inhibiteurs de corrosion (MCIs) qui ont été utilisés par imprégnation pour plusieurs années afin de protéger l'acier et ses composants de la corrosion. Une compagnie américaine s'est rendue compte en 1980 qu'ils peuvent être efficaces pour diffuser à travers les pores du béton et protéger l'armature contre l'effet de corrosion [Soy, 08].

1.5.3 Classes des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte en se fixant à la surface du métal. Ils agissent soit par formation d'un produit

insoluble ou bien d'un film adsorbé [Hac, 49]. Ils réduisent la surface active du métal et changent ainsi l'énergie d'activation du processus de corrosion [Kuz, 02]. Ils peuvent être classés différemment, d'après :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film),
- Leurs méthodes d'application.

1.5.3.1 La composition de l'inhibiteur :

a) Les inhibiteurs organiques :

L'utilisation de molécules organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [Fia, 02]; Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [Bou, 05]:

- le radical amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH)
- le radical hydroxyle (- OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

b) Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution assurant ainsi les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...

Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [Bou, 05].

1.5.3.2 Les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide), voir les deux (Fig 1.4).

a) *Les inhibiteurs anodiques :*

Ces inhibiteurs protègent le métal par passivation et formation d'un film insoluble dans les zones de surface anodiques par adsorption sur le métal (Fig 1.4) comme les chromates, les nitrites, les molybdates, alkali phosphates, silicates et carbonates. Certains de ces inhibiteurs comme les nitrites, peuvent provoquer une corrosion accélérée s'ils sont utilisés en concentrations insuffisantes [Vir, 98]. Ils agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent le taux de la corrosion par une augmentation dans le potentiel de corrosion de l'acier. Aussi, ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut en outre conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier (voir Fig. 1.4).

L'inhibiteur anodique le plus utilisé est le nitrite de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$). Les nitrites de Sodium, benzoate du sodium et chromate du sodium peuvent aussi être utilisés [Bab, 95].

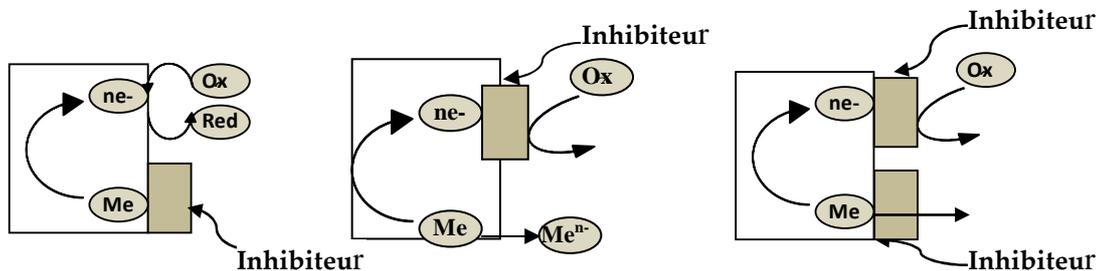


Figure 1.4 : Action inhibitrice sur la surface du métal a) inhibiteur anodique, b) inhibiteur cathodique, c) inhibiteur mixte [Bab, 95]

b) *Les inhibiteurs cathodiques :*

Ils sont généralement moins effectifs et moins dangereux que les inhibiteurs anodiques, ils agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface de l'acier par formation d'un film insoluble ou adsorbé sur les zones cathodiques; ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion [Vir, 98]. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes.

Les inhibiteurs cathodiques les plus communément utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium qui sont supposées augmenter le pH près de l'acier et réduisent le

transport de l'oxygène en couvrant la surface de l'acier. Le zinc, magnésium, manganèse et Nickel sont aussi utilisés [Joc, 03].

c) Les inhibiteurs mixtes :

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, généralement par adsorption sur la surface de l'acier et par conséquent l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide).

Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH. Le polymère organique composé tel que l'amine et aminoalcool (AMA) est aussi utilisé [Leb, 05].

1.5.3.3 Les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film)

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [Caf, 10].

- La première, encore appelée adsorption physique, conserve l'identité aux molécules adsorbées; ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

Trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- La chimisorption au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés

des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguent des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [Sah, 86].

Pour les inhibiteurs qui agissent par chimisorption, la fraction maximale de surface susceptible d'être couverte est monocouche, lorsqu'elle est saturée, le taux de corrosion atteint son minimum, et même lorsqu'on ajoute une concentration élevée en inhibiteur, le taux de corrosion n'est pas réduit [Caf, 10]. En outre, elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol) et par le fait qu'elle implique des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée.

b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [Bel, 05].

Il existe deux types d'inhibiteurs qui agissent par formation d'un film inhibiteur en surface :

- i) Les inhibiteurs passifs qui agissent par passivation et formation d'un film inhibiteur en surface: ces inhibiteurs peuvent être des agents oxydants ou non oxydants. Les agents oxydants se réduisent dans le processus d'oxydation en une autre molécule comme les ions chromates qui se réduisent en Cr_2O_3 , ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur la surface du métal pour produire un oxyde protecteur mixte de chromates et oxydes ferriques [Caf, 88]. Les agents non oxydants comme les benzoates et acétates sont d'abord adsorbés en surface avant de former le film passif.
- ii) Les inhibiteurs précipitants: dans ce cas, une réaction de précipitation entre les cations du métal corrodé et l'inhibiteur conduit au dépôt d'un film barrière tridimensionnel sur la surface du métal. Les phosphates et les silicates sont des exemples d'inhibiteurs du type précipitant [Caf, 10].

1.5.3.4 Relation entre l'efficacité inhibitrice et l'adsorption

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique elle dépend de la vitesse d'écoulement (ou diffusion des inhibiteurs),

de la chimie de la solution, de la température et de la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [Xwr, 06].

Les études de Mansfeld [Man, 85] précisent que l'inhibition d'interface présume une forte interaction entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion. La couche bidimensionnelle d'adsorbant peut affecter les réactions de base de la corrosion de diverses manières ; soit que l'inhibition vient de la réduction de réaction sur la surface du métal corrodant, ou bien, les effets d'inhibitions sont dus aux variations de l'énergie d'activation dans les réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion [Man, 85].

En utilisant des méthodes électrochimiques Cao [Cao, 96] a étudié le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition et il a montré que si le décalage du potentiel de corrosion est dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce prohibitive adsorbée sur la surface du métal corrodant [Cao, 96]. Les différentes lois qui régissent l'adsorption des molécules sur la surface du métal seront précisées en détail dans l'étude des isothermes d'adsorption.

1.5.4 Isothermes d'adsorption

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal-solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Frumkin, Freundlich, Flory et Huggins. Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution, dû à une distribution non uniforme des charges électriques à l'interface métal-solution [Wan, 01 ; Buc, 99 et Xwr, 06]. Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal [Xwr, 06].

La quantité d'espèce "i" adsorbée sur la surface S est exprimée par le recouvrement θ_i de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0 :

$$\theta_i = N_i / N_0 \quad \text{Eq (1.1)}$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est particulièrement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux. L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en général en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme $\theta_i = f(C_i)$.

1.5.4.1 Isotherme de Langmuir

Les constatations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles théoriques d'isothermes d'adsorption. Le plus connu est le modèle de Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire,
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption,
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

Donc, le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables [Fia, 05].

Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations est déterminé à partir des mesures gravimétriques par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V_{inh}}{V_0} \quad \text{Eq (1.2)}$$

Le taux de recouvrement θ_i peut être déterminé à partir des mesures électrochimiques par la formule :

$$\theta = 1 - \frac{i_{corr\ inh}}{i_{corr}} \quad \text{Eq (1.3)}$$

i_{corr} et $i_{corr\ inh}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Si l'on suppose qu'en présence d'inhibiteur de corrosion, le mécanisme des réactions électrochimiques n'est pas fondamentalement modifié [Fia, 05]. Et si l'on suppose que l'adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{K C_i}{1 + K C_i} \quad \text{Eq. (1.4)}$$

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption,

C_i : la concentration de l'inhibiteur,

Le réarrangement de l'équation (1.4), donne :

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K} + C_i \quad \text{Eq. (1.5)}$$

1.5.4.2 Isotherme de type Freundlich

L'isotherme de Freundlich et Travers a une origine purement empirique. En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement et on a :

$$\Delta_{\text{ads}} H = \Delta_{\text{ads}} H_0 - \alpha \ln \theta \quad \text{Eq (1.6)}$$

α : constante

θ : taux de recouvrement de la surface du solide.

$\Delta_{\text{ads}} H$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

$\Delta_{\text{ads}} H_0$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand θ tend vers zéro.

La relation de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empiriques dans une représentation graphique $\log \theta$ en fonction de $\log C_{\text{inh}}$.

$$\theta = K C_{\text{inh}}^n \quad \text{Eq (1.7)}$$

Où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

Cependant, l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich (ou de type Langmuir) ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interaction aux interfaces liquide solide faisant intervenir aussi des interactions latérales [Lar, 04(a)].

1.5.4.3 Isotherme de type Frumkin

Frumkin [Fru, 28] a étudié pour la première fois l'influence exercée par les corps tensioactifs sur la structure de la double couche électrique et sur l'allure des courbes électrocapillaires. L'électrode considérée dans ce cas est une électrode en mercure.

Un principe important de la théorie de Frumkin a trait au choix de l'isotherme d'adsorption. Frumkin s'inspire de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de tout corps organique obéit à l'équation de Langmuir. Cette équation ainsi que l'équation fondamentale de l'électrocapillarité (Eq 1.8):

$$d\sigma = -q d\varphi - RT \Gamma d \ln C = -q d\varphi - RT \Gamma_{\infty} \theta d \ln C \quad \text{Eq (1.8)}$$

font ressortir que l'abaissement de la tension superficielle σ sous l'effet de l'adsorption du corps organique, à un potentiel E donné est égal à :

$$\Delta\sigma = - R T \Gamma_{\infty} \ln (1 - \theta) \quad \text{Eq (1.9)}$$

Où :

q : charge à l'interface mercure – solution

φ : Différence du potentiel E et du potentiel $E_{m.c.é}$ correspondant au maximum de la courbe électrocapillaire ($\varphi = E - E_{m.c.é}$)

R : Constante des gaz parfaits

T : Température de l'électrolyte

Γ_{∞} : Adsorption limite correspondant à C $\rightarrow \infty$.

Frumkin a introduit un terme additionnel $R T \Gamma_{\infty} a\theta^2$ qui fait entrer l'interaction entre les molécules adsorbées du corps organique [Lar, 04(a)].

$$\Delta\sigma = - R T \Gamma_{\infty} [\ln (1 - \theta) + a\theta^2] \quad \text{Eq (1.10)}$$

Où a est la constante d'interaction par attraction ou répulsion.

En résolvant les équations ci-dessus Eq (1.10), Eq (1.11) et Eq (1.12), après en avoir éliminé E, on trouve une isotherme nouvelle :

$$K \cdot C = \frac{\theta e^{-2a\theta}}{1 - \theta} \quad \text{Eq (1.11)}$$

Sous le nom d'isotherme de Frumkin. Cette équation qui à l'origine a été trouvée pour une électrode de mercure, s'est étendue par la suite à toutes les électrodes métalliques [Lar, 04(a)].

1.5.4.4 Isotherme de type Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$K \cdot C_{inh} = \frac{\exp (f\theta) - 1}{1 - \exp [- f (1 - \theta)]} \quad \text{Eq (1.12)}$$

Où f est le facteur d'hétérogénéité énergétique de la surface.

1.5.4.5 Isotherme de Flory-Huggins

Modifié par Dhar [Dha, 73] qui a introduit un terme configurationnel x, celle-ci représente le nombre de molécules d'eau désorbées de la surface et remplacées par une molécule organique [Lar, 04(a)].

$$K \cdot C_{inh} = \frac{\theta}{\exp(x-1)(1-\theta)\exp x} \quad \text{Eq (1.13)}$$

A la lumière des différentes isothermes d'adsorption présentées, on peut en conclure que la nature de l'interface métal/solution est conditionnée par les phénomènes d'adsorption impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. A cet effet, le mode d'application

de ces inhibiteurs de corrosion joue un rôle important dans l'évolution du système métal – solution.

1.5.5 Méthode d'application des inhibiteurs dans le béton

Les principales méthodes d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton sont soit :

1.5.5.1 *L'adjuvantation* : l'inhibiteur peut être ajouté au béton frais ou à l'eau de gâchage « adjuvant au béton », utilisé généralement comme mortier de réparation,

1.5.5.2 *L'imprégnation en surface* : ou appliqué sur la surface du béton durci comme un traitement de consolidation et d'imperméabilisation pour protéger le béton, donc appelé inhibiteur de corrosion migrateur imprégné en surface. La figure 1.5, illustre les différentes phases de pénétration de l'inhibiteur de corrosion dans le béton [Hol, 04].

Lors de l'application des inhibiteurs sur le parement en béton armé, il est exigé du produit:

- ✓ D'avoir une action rapide et vérifiable,
- ✓ D'être performant pendant de nombreuses années ;
- ✓ D'être efficace en milieu basique, neutre (carbonatation), voir acide (en présence de chlorures, la surface métallique en voie de corrosion dans les cellules occluses, est au contact d'acide chlorhydrique).

Les paramètres d'efficacité à prendre en compte lors de l'utilisation d'inhibiteurs sont :

- a) *L'influence de l'état de surface de l'acier (absence de discontinuité acier/béton)* : l'utilisation des inhibiteurs de corrosion permet de protéger l'ensemble des aciers en situation de risque de corrosion, sans avoir à purger le béton contaminé ou carbonaté, à condition qu'aucun phénomène d'épaufrure ou décollement acier / béton n'ait débuté [Joc, 03].
- b) *La pénétration du produit* : la pénétration des inhibiteurs à l'intérieur d'un béton dépend de nombreux paramètres: porosité du béton, humidité, degré de carbonatation, type de ciment utilisé, teneur en chlorures, traitements préalables, etc. Ainsi, cette pénétration ne peut pas, à ce stade des connaissances, faire l'objet d'une modélisation précise. Par conséquent, il est toujours nécessaire de vérifier la pénétration de l'inhibiteur par des tests de validation in situ.
- c) *La concentration minimale efficace au droit des armatures* : Celle-ci doit être précisée par le fabricant, sur la base de résultats d'essais représentatifs, en tenant compte notamment de la teneur en chlorures dans le béton au droit des armatures (limite d'efficacité) [Joc, 03].

Le recours aux inhibiteurs permet de conserver au maximum l'aspect initial de l'ouvrage et de réduire les zones à dégarnir.

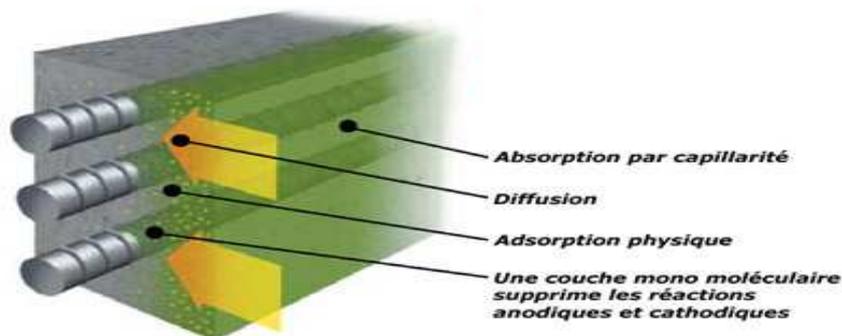


Figure 1.5: Action de l'inhibiteur migrateur dans le béton [Mat, 08]

Avant d'appliquer un inhibiteur, la surface du béton doit être préparée. Il s'agit d'éliminer la peinture ou autre revêtement par sablage ou hydro sablage. Un traitement par inhibiteur n'est pas possible si la surface a été préalablement traitée avec un hydrofuge. Un inhibiteur qui est sous forme liquide, s'applique directement à la surface du béton. Les solutions gélifiées s'appliquent en une fois.

Plusieurs méthodes d'application peuvent être testées, afin de valider la mise en œuvre la plus adaptée. Il est indispensable de procéder à l'évaluation de la quantité de produit dans le béton et à la détermination de sa concentration au droit de l'armature, sur la base des essais de convenance (validation de la procédure). Cette concentration doit être conforme aux spécifications du fabricant, concernant la concentration minimale efficace.

La durabilité du traitement peut être vérifiée par :

- des mesures de teneur en inhibiteur au niveau de l'acier après quelques années,
- le suivi dans le temps des mesures de potentiels (cartographie) ou de courants de corrosion (résistance de polarisation).

Aucune norme ne définit les classes d'inhibiteur permettant de juger de leur efficacité intrinsèque [Joc, 02].

1.5.6 Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1.14) :

$$EI (\%) = \frac{i_{0\text{corr}} - i_{\text{corr}}}{i_{0\text{corr}}} \cdot 100 \quad \text{Eq (1.14)}$$

$I_{0\text{corr}}$ et i_{corr} : représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [Dup, 83].

1.5.7 Action des inhibiteurs de corrosion

Flis et al. [Fli, 78] ont étudié le revêtement en phosphate des aciers afin d'améliorer leur résistance aux agents agressifs. Ils ont trouvé qu'une concentration de 0.005 M de Na_2HPO_4 fournit une protection meilleure des aciers à comparer aux aciers non phosphatés.

Aussi, les précipitants formés par les réactions chimiques entre le béton et les inhibiteurs de corrosion ajoutés aux sels de deverglaçage ont été étudiés en utilisant des analyses chimiques et méthodes de diffraction des rayons X [Jan, 98]. Les distributions de Cl^- , SO_4^{2-} , et PO_4^{3-} dans les blocs de béton ont été déterminés à partir de la poudre obtenue des blocs de béton. Le constituant majeur précipitant était le calcium et/ou les phosphates de magnésium comme composés chimiques majeurs et le gypse comme composant mineur. Les hautes concentrations de phosphate ont été observées quand les produits chimiques contiennent des inhibiteurs de phosphate.

L'efficacité de quatre inhibiteurs de corrosion disponibles dans le commerce pour une utilisation dans les matériaux cimentaires a été évaluée dans la solution interstitielle du béton contenant des chlorures [Mam, 99]. L'effet de la topographie de la surface de l'échantillon et la composition de la solution interstitielle a été également évalué. Bien que, dans d'autres études parallèles, les inhibiteurs agissaient pour retarder l'apparition de la corrosion, dans ces essais menés dans la solution interstitielle, ils ont été jugés inefficaces pour augmenter la valeur du seuil critique de chlorure dans des armatures exposées au milieu chloruré et avaient peu d'influence sur la diminution de la corrosion une fois initiée. Ceci suggère que les réactions chimiques au sein de la phase de ciment sont responsables des résultats observés.

Muralidharan et al [Mur, 00] ont étudié l'effet de plusieurs ions inhibiteurs (CaO , citrate, stannate) contre la corrosion des aciers dans le béton par perte de masse, l'étude chronopotentielle, technique de polarisation anodique et force de compression ont été aussi évalués. Les expériences étaient menées sur : 100% OPC¹ aussi bien que dans OPC + cendres, (rapport de 3:1), la passivité de l'acier a été détruite en présence de 10 000 ppm de chlorures. Cependant dans les échantillons à 100% OPC et aussi dans OPC+cendres, en présence d'inhibiteurs qui sont les citrates et stannates, la passivité de l'acier a été maintenue même en présence de 30 000 ppm de chlorure. L'addition des ions inhibiteurs comme les citrates et stannates avec CaO , diminue le taux de la corrosion de l'acier dans des environnements

¹ OPC : Ordinary portland cement (ciment portland ordinaire).

simulés du béton et aussi augmentent la force de compression des mortiers. Les citrates, stannates avec CaO ont confirmé un pouvoir inhibiteur remarquable contre la corrosion de l'acier dans le béton.

De son côté, Nakayama [Nak, 00] a traité un sujet sur la corrosion localisée sévère de l'acier enterré qui se produit dans les emplacements où les tubes en acier pénètrent ou contactent des structures en béton. La corrosion est induite par les réactions cathodiques sur les surfaces de l'acier dans le béton accompagné par les réactions anodiques. Les inhibiteurs cathodiques dans le béton peuvent être un moyen de prévention ou de diminution du problème. L'inhibiteur, acide (methylenephosphonic: NTMP) a été testé pour inhiber les réactions cathodiques dans une solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée. Les mesures de polarisation ont montré que les réactions cathodiques inhibées par NTMP suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats d'analyses de surface qui utilisent les transformations de Fourier, spectroscopie infrarouge et spectroscopie du photoélectron suggèrent que NTMP était adsorbé sur les portions cathodiques des aciers probablement, en formant un polymère lié par l'ion de calcium à travers ses trois groupes phosphoriques principaux.

Une autre étude s'est concentrée sur les aminoalcools et leur pouvoir protecteur contre la corrosion des armatures [Jam, 03], l'efficacité et le mécanisme d'inhibition d'un produit à base d'alcool aminé utilisé comme adjuvant pour prévenir la corrosion de l'acier dans le béton. Les tests ont été exécutés en présence d'ions chlorures, en utilisant des solutions qui simulent la solution interstitielle du béton. Les mesures électrochimiques permettent de conclure qu'un film inhibiteur est formé sur la surface de la partie anodique. En outre, l'enquête analytique à travers l'usage de spectroscopie du photoélectron (XPS) montre que le film inhibiteur est capable de former un complexe avec les ions chlorures.

Une autre génération d'inhibiteurs a été analysé [Nak, 03], il s'agit de 5-aminouracil dans une solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée pour simuler l'environnement des pores du béton. Les mesures de polarisation ont montré que 5-aminouracil ont inhibé les réactions cathodiques efficacement, en indiquant le pouvoir de 5-aminouracil comme inhibiteur de la corrosion macro - cellulaire dans un système béton/sol qui est causée par les réactions cathodiques dans le béton. L'inhibition suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les mesures IR et XPS ont suggérés que 5-aminouracil était adsorbé sur les parties cathodiques de l'acier à travers la formation d'une chaîne avec le groupe aminé.

Wombacher et al [Wom, 04] ont effectué un travail de recherche sur les aminoalcools (AMA) utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Les résultats ont montré que l'AMA forme un film inhibiteur continu et déplace les chlorures et les autres ions de la surface. Des expériences ont révélé que le dimethylethanolamine (DMEA), qui est un composé modèle est adsorbé sur l'acier doux sous forme de couche épaisse.

Les inhibiteurs du type AMA utilisés comme adjuvants conduisent à la formation

subséquente d'une couche protectrice. A propos du transport de l'inhibiteur appliqué en surface du béton, cette pénétration dépend de la qualité du béton, de sa porosité et de l'humidité qui y règne. Cependant dans le cas où l'inhibiteur atteint les armatures, le début de corrosion sera retardé en plus du taux de corrosion qui sera réduit.

Bien que ces inhibiteurs de corrosion dans le béton puissent délayer le temps d’amorçage de la corrosion, ils ne doivent pas altérer les propriétés du béton à moyen ou à long terme.

1.5.8 Influence des inhibiteurs sur les propriétés du béton

Les adjuvants chimiques de corrosion présentent une solution facile et un rendement efficace au problème de corrosion des armatures dans le béton. Toutefois, ces additifs ne doivent pas seulement prévenir ou modifier le début de la corrosion ; mais, ils ne doivent pas aussi modifier les propriétés du béton lui-même, tel que la résistance à la compression, le temps de prise, l’ouvrabilité, l’air occlus et la durabilité. Ils doivent rester aussi efficaces pour la durée de vie de la structure. C'est, par conséquent, nécessaire de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion et les effets de ces mélanges sur le béton, et ainsi, anticiper et prédire des facteurs internes et externes qui peuvent affecter leur performance.

Un état de l’art a été réalisé par Soylev et al [Soy, 08], sur les inhibiteurs les plus utilisés tels que les aminoalcools (AMA), les monofluorophosphates (MFP) et les nitrites du calcium (CN) et leur influence sur les propriétés du béton, il a été conclu que :

- Pour les AMA : les résistances de compression et de traction diminuent par addition d’ aminoalcools, la quantité d’air occlus augmente légèrement ainsi que l’ouvrabilité. L’amine ester retarde le temps de prise du ciment, l’AMA réduit le phénomène de retrait endogène dans le béton ; sa pénétration est plus facile dans un béton carbonaté. Cet inhibiteur possède un effet d’impermeabilisation du béton.
- Dans le cas des MFP : la résistance de traction et la perméabilité diminuent en présence de MFP, il possède un effet de repassivation de l’acier avec $Cl^- = 0,6\%$. Sa pénétration dans le béton se fait par diffusion pure.
- Pour les CN : la résistance de compression augmente par addition de CN, tandis que la résistance de traction ne change pas. CN réduit le temps de début de prise, par contre, le contenu d’air occlus et l’ouvrabilité augmentent en présence de CN [Soy, 08].

Dans une recherche effectuée par De Schutter et Luo [DeS, 04], sur l’influence de l’addition d’inhibiteurs de corrosion sur les propriétés du béton. Le nitrite de calcium comme inhibiteur adjuvanté testé, a prouvé l’augmentation de la force de compression à jeune âge du béton.

Par contre, l'effet sur la résistance ultime dépend de la quantité d'inhibiteur ajouté au béton. De plus, le nitrite de calcium testé augmente légèrement la teneur en air ainsi que

l'ouvrabilité du béton frais. Un groupe d'inhibiteurs organiques à base d'amino ester provoque une diminution de la résistance à la compression d'environ 10 - 20%.

L'effet sur la maniabilité n'était pas clair, par ailleurs, le contenu de l'air occlus peut augmenter légèrement. Le troisième type d'inhibiteur testé à base d'aminoalcools diminue la force de compression, toutefois, l'ouvrabilité tend à augmenter ainsi que la teneur en air occlus. L'inhibiteur de corrosion migrateur testé dans cette étude diminue légèrement les résistances à jeune âge du béton, tandis que la résistance de compression ultime est améliorée.

Toutefois, la combinaison avec du ciment de laitier de haut fourneau, tend à diminuer la résistance ultime à la compression obtenue. L'effet sur la maniabilité dépend de la nature de l'inhibiteur ajouté (poudre ou émulsion). La teneur en air peut augmenter légèrement [DeS, 04].

Un effet inhibiteur a été aussi montré en particulier avec le triethanolamine, le monoethanolamine, et le methyldiethanolamine. Les sels de l'Alkanolamine [Els, 97], les sels organiques et inorganiques sont aussi conçus pour réduire la corrosion de l'acier estimé et être compatible avec la matrice du béton [Mae, 96].

D'autre part, Vézina [Véz, 97] a abordé dans son rapport réalisé au LCPC le problème de corrosion des armatures dans le béton. Les essais ont été réalisés sur les inhibiteurs du type «adjuvant » et « migrateur ». La concentration de la solution saline, a été fixée à 6% au lieu des 3% recommandés. L'essai consistait à mesurer l'évolution du potentiel de corrosion et du courant de corrosion en fonction des cycles de mouillage et de séchage de la surface du béton avec la solution saline. Chaque cycle avait une durée de 4 semaines, soit 2 semaines avec la solution saline suivie de 2 semaines à l'air ambiant. Il constatait que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion retardait l'apparition du phénomène. Comme l'essai ASTM est un essai accéléré, la corrélation entre les résultats du laboratoire et le vieillissement naturel n'était pas bien connue. Après deux ans d'essais en laboratoire sur divers produits, ils ont trouvé que les produits qui procurent la meilleure protection sont : DCI, MCI 2000 et Catexol 1000 CI. Aussi, tous ces adjuvants ont des effets secondaires aléatoires sur les propriétés du béton comme le temps de prise, la teneur en air ou le développement des résistances.

En outre, le béton à haute performance (BHP) s'est révélé le plus efficace à prévenir la corrosion des aciers.

L'influence de l'addition d'inhibiteurs de corrosion sur les propriétés intrinsèques du béton a été étudiée [Han, 98]. De nombreux points ont été enquêtés dans le laboratoire comme le potentiel de corrosion des mélanges d'inhibiteurs dans le béton (voir Tableau 1). Ils ont trouvé que les composés de sodium réduisent la force de compression du béton généralement, alors que les composés de calcium ne le font pas. Quelques composés

organiques affectent le contenu d'air occlus, le dosage de l'agent entraîneur d'air doit être modifié en conséquence.

De la même façon, l'ensemble des propriétés accélératrices du nitrite de calcium et les effets retardateurs de quelques produits organiques doit être pris en considération dans leur usage dans l'inhibition de la corrosion.

Tableau 1.1 Etat récapitulatif sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton [Han, 98].

<i>Inhibiteur</i>	<i>Résistance à la corrosion causée par les chlorures</i>	<i>Commentaires</i>	<i>Référence</i>
<i>Nitrite de Sodium</i>	Améliorée	Diminue la résistance à la compression, Peu onéreux	Craig et Wood 1970 Bhaskara Rao et al. 1988
<i>Benzoate de sodium</i>	N'est pas modifiée	Diminue la résistance à la compression	Craig et Wood 1970
<i>Chromate de Potassium</i>	N'est pas modifiée	Diminue la résistance à la compression	Craig et Wood 1970
<i>Stannous chlorides</i>	résultats contradictoires	solubilité insuffisante Augmente la résistance à la compression. Relativement coûteux	Hope et Ip 1987 Berke 1991 Arber et Vivian 1961
<i>Na₂PO₃F</i>	Améliorée	-	Andrade et al 1992
<i>OCIA*</i>	Améliorée	< 10% de réduction de la résistance	Nmai et al 1992
<i>GPH⁺</i>	Améliorée	-	Monticelli et al 1992
<i>Nitrite de Calcium</i>	Améliorée	Augmente la résistance à la compression. Légère augmentation de la résistance à la traction. Peut agir comme un accélérateur.	Tomosawa et al 1990 Berke et Rosenberg 1989 Hope et Ip 1987 Andrade et al. 1986

* Inhibiteurs de corrosion organiques ajoutés: mélange d'amines et esters dans un milieu d'eau.

+ Disodium β-glycérophosphate

Un état récapitulatif sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton actualisé par l'auteur est présenté dans l'annexe 1.

Faisant suite à cette analyse relative à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, faut-il choisir le tout efficacité en faisant abstraction de la toxicité induite par les nitrites? Ou devons nous intégrer le concept de développement durable dans la réflexion sur le traitement par inhibition de la corrosion des aciers dans les constructions en béton armé ?

Le concept d'éco-construction n'est plus simplement une mode, il trouve aujourd'hui sa place sur le marché par rapport au standard lié au développement durable. C'est la raison

qui nous amène à faire le choix des produits non toxiques au détriment de quelques pourcents en efficacité inhibitrice.

1.5.9 L'inhibition de la corrosion par des produits à base de phosphates

1.5.9.1 Définition

Le phosphate comme produit chimique inorganique est le sel d'acide phosphorique. Les phosphates sont destinés pour obtenir les phosphorus utilisés pour l'agriculture et l'industrie. A températures élevées et en état solide, les phosphates se condensent pour former des pyrophosphates [Gna, 06].

L'ajout d'inhibiteurs à base de phosphate influence largement à la fois la corrosion du béton et le dépôt du tartre au niveau des pipes. Dans ce contexte, Kashyap [Kas, 08] a étudié l'effet d'inhibiteurs à base de phosphates (orthophosphate et polyphosphate) contre la corrosion dans le béton. Il a trouvé que le polyphosphate était plus efficace à réduire la corrosion dans le béton à concentrations très élevées de 12 mg/l. D'après les résultats de cette recherche ; à pH supérieur à 8,3, les orthophosphates, et les polyphosphates sont incapables de réduire la corrosion. Le zinc se comporte comme meilleur inhibiteur lorsqu'il est utilisé conjointement avec du phosphate. L'ajout de 0,25 mg/l de Zn procure une réduction du taux de corrosion de 33% (par rapport à un échantillon de contrôle). Une augmentation du dosage du zinc (0,5-1 mg/l de Zn) fournit une protection meilleure du béton contre la corrosion [Kas, 08].

Les phosphates en état aqueux se présentent sous quatre formes :

- Dans des conditions basiques, c'est l'ion PO_4^{3-} qui est prédominant.
- Dans des milieux faiblement basiques, on trouve l'ion hydrogène phosphate (HPO_4^{2-})
- Dans les milieux faiblement acides, on trouve l'ion H_2PO_4^- .
- Dans des milieux purement acides, le trihydrogène phosphate (H_3PO_4) est dominant.

1.5.9.2 Utilisation des Phosphates dans l'inhibition de la corrosion

Les phosphates sont largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les systèmes de traitement des eaux [Mer, 00]. Leur effet d'inhibition dépend de l'oxydation et la concentration des phosphates. Ils sont efficaces surtout en présence d'oxygène dans les solutions, alors que dans les milieux désaérés, ils peuvent accélérer le processus de corrosion [Fli, 97]. Cependant, l'étude de l'efficacité d'utilisation d'inhibiteurs à base de phosphate a été aussi examinée surtout dans les canalisations souterraines construites en béton et en cuivre [Kas, 08] à faibles alcalinités et aussi à alcalinités élevées. L'addition d'inhibiteurs à base de phosphate peut réduire la corrosion dans le béton par formation d'un film protecteur en surface du béton comme illustrée dans la figure 1.6.

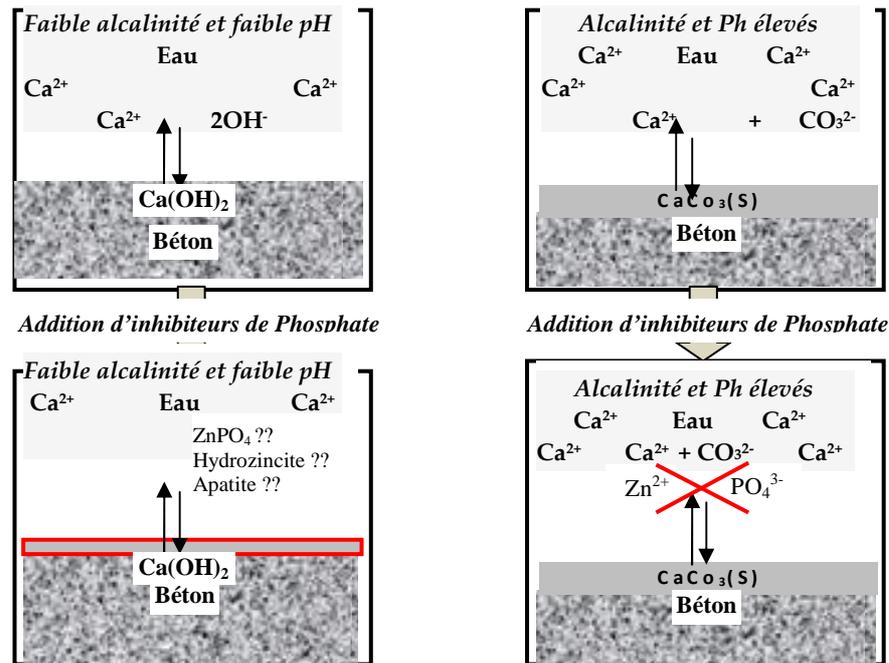


Figure 1.6 : Effet des inhibiteurs à base de phosphate dans la corrosion du béton [Kas, 08]

Cette couche protectrice ralentit le processus de corrosion. Ajoutés en concentration élevée, les phosphates ramollissent les dépôts de corrosion et facilitent leur évacuation lors des rinçages à vitesses élevées et des nettoyages mécaniques.

En s'adsorbant à la surface des cristaux de carbonate de calcium, ils limitent l'entartrage. Les inhibiteurs à base de phosphates ont aussi la propriété de séquestrer le fer en solution et de former des complexes qui ne causent pas de turbidité [Mer, 00]. En outre les phosphates sont connus pour inhiber l'effet de précipitation des calcites dans les canaux de distribution d'eau potable en régime permanent [McN, 02].

Les phosphates sont aussi connus pour inhiber la dissolution du fer en stabilisant les ferrihydrites et en s'adsorbant sur la goethite ou les autres oxydes de fer II hydratés [Les, 04]. Une analyse des films formés a été effectuée [Yoh, 11], lorsque PO_4^{3-} est ajouté; le film change sa composition et il devient aussi plus mince, plus dense et plus compacte.

Reffas et al. [Ref, 09] ont mis en évidence que l'addition des phosphates lorsque les points de rouille sont développés sur un acier, mène à une corrosion localisée qui commence par l'apparition de taches de rouille. En absence de phosphates, cette corrosion est généralisée. Les phosphates s'adsorbent sur la surface du métal.

Parmi les mono (ou ortho) phosphates, seul le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) présentent de véritables propriétés inhibitrices. L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinisation du milieu corrosif et à la formation de couches protectrices, mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3 [Kou, 82].

En outre, le monofluorophosphate de sodium est connu comme inhibiteur de corrosion utilisé par imprégnation en surface sur béton durci, l’hydrolyse de MFP en milieu acide conduit à la formation de H_2PO_4^- et F^- suivant l’équation 1.15, les ions phosphates contribuent à l’inhibition de la corrosion du métal [Far, 03].



L’action inhibitrice des phosphates a été admise dans le cas de la lutte contre la corrosion des armatures dans le béton, d’autres produits chimiques à base de phosphate seront traités dans le cadre de ce travail de thèse. L’étude de l’inhibition de la corrosion sera menée d’abord dans des solutions simulant le milieu synthétique du béton, ensuite, dans des éprouvettes en béton armé tout en variant le mode d’application de ces inhibiteurs.

A cet effet, le tableau 1.2 présenté, synthétise les recherches relatives à l’inhibition de la corrosion à l’aide de produits dérivés de phosphate étudiés dans la littérature.

Tableau 1.2 Emploi des phosphates dans l’inhibition de la corrosion des armatures [Auteur]

<i>Nature de l’inhibiteur</i>	<i>Milieux et conditions</i>	<i>Référence</i>
Phosphate de zinc	- Phosphatation avec : Acide phosphorique + Oxyde de zinc à T= 90° C, pH = 2,09	[Man, 09]
	- Bain phosphaté Ca(OH) ₂ à saturation+NaOH+KOH+NaCl	[Sim, 09]
	- Solution d’acide hydrofluorique dans hydrogène peroxyde (10% HF in H ₂ O ₂)	[Gru, 06]
Phosphate de sodium Monohydrogénophosphate de potassium	Eau Distillée +NaCl 3% Ca(OH) ₂ à saturation + NaCl 3%	[Sai, 11]
	Ca(OH) ₂ à saturation +NaOH+KOH+ NaCl 3% + Gypse	
Monohydrogénophosphate de sodium Na ₂ HPO ₄	- Solution de 0.1 M NaNO ₂ et 3.5% NaCl en absence et en présence de Na ₂ HPO ₄	[Nag, 09]
	- Solutions de NaHCO ₃ , NaCl et Na ₂ HPO ₄ ·12 H ₂ O	[Ref, 09]
	- Cuivre dans des Solutions de 0.1 M NaNO ₂ à T= 24°C	[Ash, 95]
Revêtement de phosphate	- Bain phosphaté (Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻)	[Sim, 08]
	- Bain phosphaté avec immersion à chaud aux silicates	[Lin, 08]
Strontium-chromate et pigments de zinc- phosphate modifiés	Solution contenant des précipitations industrielles et extraites de pigments d’inhibiteurs.	[Zin, 04]
Phosphates et Polyphosphates	Canalisations conçues pour distribution des eaux	[Mer, 00]
Bain phosphaté + Zinc et Nickel	Bain phosphaté à T = 53° C. Hg/Hg ₂ SO ₄ /0.5 M H ₂ SO ₄	[Zim, 05]

<i>Nature de l'inhibiteur</i>	<i>Milieux et conditions</i>	<i>Référence</i>
Phosphate de sodium	- Ca(OH) ₂ à saturation et bétons	[Dho, 03]
	- Cuivre dans un milieu aqueux de sulfate	[Sou, 08]
	10 ⁻³ M Ce(NO ₃) ₃ à T= 30° C pendant 30 min couvert avec Na ₂ PO ₄ · 12 H ₂ O	[Ara, 02]
	- 1/3 M Na ₃ PO ₄ acidifié avec H ₃ PO ₄ . pH =6	[Sma, 90]
	-Solutions de 0.033 et 1 M d'orthophosphate de sodium à pH= 4.0, 7.0 et 9.0 T= 25 -100° C	[Fli, 79]
- Solutions aqueuses de 0.1 M NaCl avec 0.01 M or 0.001 M de Na ₃ PO ₄	[Sim, 10]	
-Prétraitement des armatures à 0,5M Na ₃ PO ₄	[Ett, 07]	
Tannins et phosphates	Eau distillé et Acide phosphorique	[Kuz, 99]
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	Eau + 20% poly (éthylène glycol) 400. T=25° C	[Gou, 03]
Phosphate de zinc+ 1% de molybdate	Acide artificiel de chromates+ phosphates et calcium	[Pok, 03]
MoO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , et l'imidazole	Sulfides ferriques dans : Solution de 0.1 M FeCl ₂ et 0.1 M Na ₂ S, ensuite immergé dans Na ₂ S. 9H ₂ O	[Zha, 05]
Revêtement de phosphate de zinc	Solution de phosphate de sodium 0.005 M Na ₂ HPO ₄	[Fli, 97]
Polyphosphates, orthophosphates, phosphate de zinc	Eau à basse alcalinité Eau à alcalinité élevée, échantillons de béton	[Kas, 08]
Molybdate de sodium sur un acier revêtu de phosphate de zinc	Phosphatation et immersion à chaud avec molybdate	[Lan, 08]
Six inhibiteurs dont PO ₄ est présent.	Solutions d'inhibiteurs avec sels dissous + NaCl dans des blocs de béton	[Jan, 98]
Phosphate de Zinc et chromate de Zinc	Zinc avec particules extraites de l'inhibiteur + 0,1 M NaCl	[Bas, 05]
b-glycérophosphate de sodium (GPH)	0.05 M de CaCl ₂ dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée	[Mon, 02]
10 inhibiteurs y compris phosphate de sodium	Solution aqueuse simulant le milieu industriel marin de la région du Golf Arabe	[Kah, 03]

1.5.9.3 Introduction des Monofluorophosphates comme inhibiteurs de corrosion dans le béton

Si l'on examine la bibliographie consacrée à l'inhibition de la corrosion du fer ou des aciers immergés dans l'eau de mer ou des solutions de chlorure de sodium par des composés minéraux, on constate que les chromates et les nitrites employés séparément ou sous forme de mélanges binaires comptent parmi les plus efficaces. Cependant les concentrations requises sont très élevées (de l'ordre de plusieurs grammes par litre) ce qui limite considérablement leurs possibilités d'utilisation étant donné leur degré reconnu de toxicité.

D'autre part l'action inhibitrice des phosphates ou des polyphosphates est également admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutres aérés; les concentrations requises sont nettement plus faibles que les précédentes.

Ces observations associées au fait que l'utilisation des monofluorophosphates reconnus non toxiques en tant qu'agents de post-traitement des surfaces métalliques phosphatées ait donné des résultats prometteurs, nous ont incités à étudier l'effet inhibiteur de ces produits lorsqu'ils sont directement additionnés au milieu agressif.

Le monofluorophosphate (MFP) a été synthétisé pour la première fois par Lange [Lan, 29] en chauffant une solution de difluorophosphate dans une solution diluée de soude. En 1949 Ozark Mahoning Compagnie dépose un brevet [And, 49] concernant la production du monofluorophosphate de sodium ou de potassium. En 1985 le MFP a été proposé comme inhibiteur de corrosion des surfaces métalliques en contact avec l'eau [Mor, 86] puis en 1991 comme inhibiteur soluble du plomb dans les sources d'eau potable [Bof, 91].

Le MFP de sodium a été étudié comme inhibiteur de corrosion à partir de 1985 à la fois par l'Ecole de Chimie de Toulouse dans les circuits de refroidissement utilisant de l'eau de mer, et par la société Domtar à Montréal dans le béton armé; il a été développé ensuite comme technique d'assainissement des bétons armés par la société Locher de Zurich, et depuis 1997, par la société MFP SA de Genève [Mal, 09]. Il a été employé en tant qu'inhibiteur de corrosion des armatures dans le béton depuis 1993, utilisé comme traitement curatif pour les bétons anciens [Les, 04].

Il a été largement appliqué pour prévenir le début de corrosion ou réduire la corrosion estimée, en présence de chlorures et par carbonatation. Il est utilisé par imprégnation en surface du béton parce que, utilisé comme ajout au béton, il induit un fort retard de prise du ciment et peut être transformé en composés insolubles [Mon, 00].

L'effet des MFP de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution contaminée par NaCl à 3%, a été étudié à la fois par des méthodes électrochimiques stationnaires (relevé des courbes courant - tension) et gravimétrique (dosage du fer passé en solution) [Dup, 83]. Le MFP de zinc s'est révélé plus efficace que le MFP de potassium dans un large domaine de concentration; les maxima d'efficacité étant de l'ordre de 98% et 88% respectivement. Cette étude qui a été menée dans un but comparatif, sur des solutions de chlorure de zinc et sulfate de potassium a permis de mettre en évidence que l'ion PO_3F^{2-} jouait un rôle important dans le processus global de l'inhibition. Dans le cas du $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$, un contrôle cinétique mixte (activation + diffusion) de la corrosion a été observé; lorsque la concentration décroît, le contrôle devient de plus en plus diffusionnel et le comportement de l'interface se rapproche de celui observé en l'absence d'inhibiteur. Corrélativement, une protection satisfaisante n'est obtenue que pour des concentrations élevées. Dans le cas de $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, un contrôle diffusionnel a été détecté quelle que soit

la concentration. Cependant, sur le plan quantitatif, les densités de courant limite de diffusion sont beaucoup plus faibles qu'en l'absence d'inhibiteur lorsque la concentration est supérieure ou égale à 10^{-4} mol/l [Dup, 83].

L'action inhibitrice de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ajouté à l'eau de gâchage ou pénétrant de l'extérieur par imprégnation en surface a été estimée en utilisant des techniques électrochimiques [And, 92]. Les résultats ont démontré que l'effet d'inhibition augmente quand $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pénètre à travers le béton durci par imprégnation directe. L'action protectrice de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ contre la corrosion de l'acier enfoncé dans le béton dans les environnements carbonatés a été évaluée à l'aide de tests d'imprégnation directe sur un acier déjà corrodé par carbonatation [Alo, 96]; les résultats montrent que le produit peut réduire considérablement la corrosion active à travers l'usage de cycles séchage et mouillage sur une surface durcie du béton dans des solutions à hautes concentrations en $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

Dans une synthèse effectuée au laboratoire des ponts et chaussées avec le laboratoire régional de l'est parisien et le LERM [Rah, 96]; des essais de polarisation ont été réalisés entre l'acier enfoncé dans le mortier et une contre électrode constituée par le bûcher qui contient une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec addition de 3% de NaCl plus différentes concentrations de MFP. Les essais ont été effectués à potentiel constant (essais potentiostatiques) durant plus de 16h par chronoampérométrie. Il s'est confirmé qu'en présence de MFP, la corrosion des aciers dans un mortier pollué par les chlorures est inhibée; la pénétration des chlorures est nettement freinée. De plus, la quantité de chlorures libres introduite dans un mortier, est environ deux fois plus faible en présence de MFP que celle en l'absence de ce produit.

Suite à leur recherche effectuée au LCPC, Farcis et al [Far, 03], ont utilisé le MFP sous forme de solutions aqueuses concentrées par imprégnation sur surface durcie du béton dans le but d'inhiber la corrosion des aciers dépassivés suite à la carbonatation et/ou contamination par les chlorures [Nga, 03]. Il a été observé qu'il n'y avait pas de réductions marquées dans les taux de corrosion de l'acier sous les conditions testées. L'analyse chromatographique des extraits aqueux d'échantillons en béton au moyen de l'ion, confirme cette pénétration négligeable d'ions MFP solubles. Les produits de l'hydrolyse de MFP (phosphate et fluorure) étaient présents à profondeurs considérables dans les extraits aqueux d'échantillons en béton carbonatés; mais le fluorure était détectable seulement dans les extraits aqueux d'échantillons non carbonatés.

Toujours dans le cadre des MFP, une étude du mécanisme d'action du MFP de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton a été réalisée [Les, 04] tout en abordant les différentes problématiques liées à l'application de cet inhibiteur en surface ainsi qu'aux interactions chimiques entre le MFP et certains constituants du béton. Il a été confirmé que dans un béton sain, l'application d'une solution aqueuse de MFP ne peut

agir que par colmatage des porosités et en aucun cas, l'inhibiteur ne peut atteindre l'armature et ceci suite à la formation de fluoroapatites qui s'opposent à la pénétration de l'eau contenant MFP. Les mesures électrochimiques ont montré qu'en présence de concentration moyennes ou élevés, l'inhibiteur est efficace et stabilise la couche d'oxydes passivante. En revanche, à des concentrations très élevées, il devient accélérateur de la corrosion de l'acier [Les, 04].

Dans le même contexte, Chaussadent et al. [Cha, 06] ont étudié les interactions chimiques entre MFP et certains composants du béton. Ces données sont utilisées pour expliquer la pénétration du MFP dans les bétons aussi bien que la corrélation avec les mesures électrochimiques. Une interaction entre MFP et les ions de calcium est mise en valeur, quand la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est présente. L'interaction a mené à la formation de fluoroapatites qui limitent la pénétration de MFP dans le béton. Dans le cas d'un matériau carbonaté, MFP est capable de pénétrer et arriver à une profondeur de 40 mm, il devient ainsi efficace pour améliorer la protection de l'acier.

L'effet du MFP de sodium dans le traitement d'une surface de béton durci sur la résistance à la compression d'un échantillon BFSC (ciment de laitier de haut fourneau) ($E/C=0,45$) a été décrit [Çop, 06]. Ils ont trouvé que 10% de cette solution augmente la résistance à la compression. Cette imprégnation est plus significative dans un béton carbonaté d'où une épaisse couche est formée en surface. Ils ont tiré l'hypothèse que Na-MFP réagit avec la vaterite/aragonite pour donner une zone résistante carbonatée face aux agents agressifs. En outre, ils ont constaté que ce traitement modifie la microstructure et améliore la résistance de la pâte carbonée du BFSC contre l'attaque des chlorures.

L'action des NaMFP sur la résistance au gel et les propriétés de transport des mortiers à base du ciment au laitier de haut fourneau (BFSC) a été étudiée [Sis, 11]. NaMFP a été appliqué comme traitement de surface dans le mortier BFSC à trois différentes concentrations 10%, 20% et 30% en masse. Les performances de durabilité ont été améliorées en augmentant la concentration de NaMFP appliquée.

A la lumière de la bibliographie consacrée à l'utilisation des monofluorophosphates dans l'inhibition de la corrosion des structures en béton armé dégradées par la corrosion, on s'est inspiré des travaux antérieurs tout en introduisant d'autres produits chimiques contenant l'ion responsable de l'inhibition de la corrosion des armatures, qui est l'ion phosphate (PO_4^{3-}).

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble sur le problème de la corrosion de l'acier enrobé dans le béton ou introduit dans des solutions synthétiques et ses principales causes ainsi que les techniques de lutte contre ce phénomène.

Les inhibiteurs comparés aux autres méthodes de protection contre le phénomène de

corrosion des armatures dans le béton, ont plusieurs avantages tels que la souplesse, le coût et aussi la disponibilité. Leur usage dans le béton peut aider à décaler l'amorçage de la corrosion de l'acier exposé à l'attaque par les chlorures et la carbonatation. Cependant, leur efficacité a été rapportée pour être moins considérable en dépit de quelques résultats contradictoires après l'initiation de la corrosion. Par conséquent, il y a lieu d'élaborer plus de recherches sur les paramètres qui influent sur l'efficacité de nouvelles générations d'inhibiteurs afin de procurer aux armatures la protection désirée, sans affecter les paramètres intrinsèques du béton.

En examinant de près la littérature consacrée à l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les milieux synthétiques du béton ou intégrés au béton exposé à un milieu agressif contenant diverses concentrations en NaCl, on constate que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion organiques ou minéraux, adjuvantés à la masse du béton ou par imprégnation offre une protection contre l'initiation de la corrosion s'ils ont été appliqués avant l'amorçage de la corrosion; par ailleurs, leur effet sur des armatures pré corrodées n'est pas assez significatif. Les inhibiteurs agissent donc comme traitement préventif de la corrosion des armatures. En outre, la concentration requise dépend de la nature des inhibiteurs utilisés ainsi qu'au mode d'application. La plupart des inhibiteurs présentés ont démontré des résultats positifs du point de vue de la diminution du phénomène de corrosion en décalant son amorçage, bien que la compréhension de la réaction de ces produits chimiques avec le milieu choisi doive être considérée en priorité.

Plusieurs travaux dans la littérature ont démontré l'efficacité des nitrites de calcium et les revêtements de l'acier par phosphate de zinc et de chromates contre la corrosion. Néanmoins, leur effet de toxicité a limité leurs utilisations dans le béton.

Les observations associées au fait que l'utilisation des monofluorophosphates, reconnus non toxiques en tant qu'agents de post-traitement des surfaces métalliques phosphatées, ayant donné des résultats prometteurs, nous ont incités à étudier l'effet inhibiteur de ces produits et plus précisément des produits à base de phosphate dans l'inhibition de la corrosion des armatures dans le béton. A cet effet, le recours aux inhibiteurs à base de phosphate demeure une nouvelle stratégie qui nous a incités à étudier l'efficacité de plusieurs produits à base de phosphate contre la corrosion des armatures dans des milieux synthétiques du béton.

Le chapitre suivant décrira, les méthodes d'évaluation de la corrosion des armatures qui seront utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice des produits testés dans ce travail.

CHAPITRE 2
Méthodes d'Evaluation
De la Corrosion des Armatures

2.1 Introduction

Le coût élevé engendré par la maintenance des structures en béton armé dégradés par la corrosion des armatures, à amener les chercheurs à développer plusieurs méthodes de contrôle de l'évolution du processus de corrosion. Rodriguez et al. [Rod, 94] ont rédigé un rapport détaillé sur les différentes techniques disponibles pour mesurer les vitesses de corrosion d'une manière quantitative avec l'identification des paramètres de corrosion. De plus, d'autres techniques sont disponibles, on peut citer à titre d'exemple: mesure de la surface du potentiel (SP), extrapolation des droites Tafel, méthodes transitoires de pulsation galvanostatiques, sonde de contrôle de corrosion, pulsation ultrasonique, mesure de radiographie par rayons X/gamma, et méthodes électrochimiques thermographiques infrarouges [Son, 07]. Cella et Taylor [Cel, 00] ont aussi proposé des mesures du changement de la résistance des armatures comme technique supplémentaire de contrôle de la corrosion ; ils ont affirmés que cette méthode était plus exacte par rapport à d'autres méthodes électrochimiques telles que les mesures de la résistance de polarisation linéaire.

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important de porter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit, ceci requiert une simple observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, du degré de précision demandée, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes, citons :

- La gravimétrie qui est d'une mise en œuvre facile et qui a l'avantage de permettre une mesure directe,
- L'analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, puisque la corrosion en milieu humide est de nature électrochimique. Les méthodes électrochimiques sont alors des méthodes de choix pour l'étude de ce phénomène. Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :
 - Méthodes stationnaires (courbes de polarisation),
 - Méthodes transitoires parmi les quelles, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée. La vitesse de corrosion peut être déduite de l'enregistrement des courbes intensité-potentiel relatives au comportement de l'échantillon dans le milieu corrodant.

On peut en effet représenter les variations des intensités qui correspondent à la réduction cathodique de l'oxydant et à l'oxydation anodique du métal [Leb, 05].

Aussi l'étude de la topographie de surface fait appel à différentes méthodes, afin de

fournir des informations supplémentaires au niveau microscopique, dans cette étude nous avons utilisé deux méthodes :

- Microscopie électronique à balayage MEB
- Analyse de surface EDX

2.2 Tests de mesures de corrosion

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour mesurer la résistance à la corrosion du système béton / armature en utilisant différentes techniques de contrôle.

La norme ASTM C 876 évalue l'état de corrosion de l'armature dans le béton. Cette méthode utilise des demi-cellules de mesures du potentiel qui ne fournissent pas d'informations sur l'ampleur et la vitesse de corrosion. Aussi la méthode est destinée à être utilisée in situ sur des structures existantes. Quant au laboratoire, différentes approches ont été utilisées par les chercheurs pour étudier la corrosion des aciers à béton. Des études ont été réalisées dans des solutions interstitielles synthétiques simulant les pores du béton, certaines ont utilisé l'extrait des solutions de pores du béton frais et des mortiers et d'autres ont été réalisées sur des aciers enfoncés dans le béton ou mortier.

La norme ASTM G 109 est le seul standard utilisé pour évaluer la performance à la corrosion de l'acier noyé dans le béton avec des mesures micro-cellulaires et macro cellulaires. Le problème majeur de cette norme (ASTM G 109) est la durée longue des tests qui rend très difficile pour les agences de l'autoroute d'évaluer à temps le degré de protection contre la corrosion au niveau des armatures pour trouver enfin la solution adéquate avant l'amorçage de la corrosion [Tre, 09]. Cette méthode d'essai est normalisée pour déterminer les effets des adjuvants chimiques sur la corrosion des armatures en aciers enfoncées dans le béton exposé à des environnements de chlorures. Aussi, les résultats des tests de potentiel de corrosion par demi-cellule servent à déterminer statistiquement la vitesse de corrosion et le début de la corrosion pour l'analyse de la concentration en chlorures [Tre, 09].

Les normes ASTM et tests rapides macro cellulaires de corrosion accélérée sont utilisés afin de déterminer le seuil critique atteint par les chlorures, dans un temps plus court à comparer avec les méthodes standards [Tre, 03]. En fait, ces essais accélèrent le transfert des ions chlorures à la surface de l'acier en utilisant un champ électrique. Les ions chlorures migrent alors sous l'effet d'un champ électrique à la surface de l'acier au lieu de diffuser lentement dans le béton par gradient de concentration.

2.3 Méthodes gravimétriques

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans

une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. Ces mesures de perte de masse nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans notre cas, les ions chlorures.

2.3.1 Etat de l'art

Lebrini [Leb, 05] a étudié l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de nouveaux Thiadiazoles dans des milieux : HCl et H₂SO₄ à 1M à 30° C par perte de masse après 24h d'immersion. Il a remarqué que pour les deux inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur tout en convergeant vers une valeur maximale de 97,9% dans le milieu HCl et 95,1 % dans H₂SO₄ en présence de 3-TTH. Le 3-TTH s'est avéré donc plus efficace que 2-TTH.

Benali et al. [Ben, 04] ont étudié l'efficacité inhibitrice d'un composé chimique 2-Mercapto 1-méthylimidazole par la méthode de perte de masse dans un milieu d'acide perchlorique HClO₄ 1M. L'acier utilisé de diamètre 30mm et d'épaisseur 2mm, a été poli jusqu'à 1000 grades ; chaque pièce est posée inclinée dans un bûcher qui contient 50ml de la solution traitée. Après une heure d'immersion, les pièces ont été rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone puis séchées et pesées ; trois mesures ont été prises, la moyenne a été reportée pour le calcul du pouvoir inhibiteur.

Larabi et al. [Lar, 04(b)] ont déterminé la vitesse de corrosion de l'acier par perte de masse après une heure d'immersion dans H₂SO₄ à 0,5 M en absence et en présence de Poly(4-Vinylpyridine) seul à différentes concentrations puis ensuite en combinaison avec KI (iodure de potassium) à 0,02% ; ce dernier augmente d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP, ce qui confirme l'effet de synergie entre P4VP et KI.

Dans une recherche effectuée par Muralidharan et al. [Mur, 00], l'effet de plusieurs ions inhibiteurs (hydroxyde, citrate, stannate) sur le processus de corrosion de l'acier utilisé comme armature en béton armé a été étudié par les mesures de perte de masse et potentiel à circuit ouvert. L'acier employé de forme cylindrique de 6cm de longueur et 0.6cm de diamètre a été testé pour une période de 90 jours dans une solution d'extrait de ciment portland avec différentes concentrations des inhibiteurs déjà cités. Les auteurs ont trouvé que l'addition des ions inhibiteurs diminuait le taux de corrosion de l'acier et augmentait la résistance à la compression des mortiers. En parallèle, Apostolopoulos et al. [Apo, 06] ont estimé l'effet de différents niveaux de corrosion sur la perte de masse d'un rond à béton. Les barres testées de 12mm de diamètre ont été corrodées artificiellement dans une chambre de corrosion (ASTM B117-94) pour des périodes de 10, 20, 30, 45, 60 et 90 jours, exposés à 5% de NaCl avec un pH de 6,5 à 7,2 et T= 35± 1,4° C et ensuite lavés suivant la norme ASTM-G 1-72. La perte de masse a été donc évaluée expérimentalement de 1,5 à 2,9%, de 20 à 40% et de 56 à 76% suivant les niveaux de corrosion de l'acier. Le taux de corrosion a été calculé par

Ramoškiene [Ram, 02] pour huit types d'échantillons par la méthode de perte de masse dans un environnement artificiel conditionné d'après la méthode standard du sel vaporisé ISO 9227, il a révélé dans cette étude que l'existence d'incertitudes dans les valeurs de la corrosivité calculées est due essentiellement aux méthodes de mesures de surfaces de l'échantillon et la perte de masse qui doivent être améliorés.

2.3.2 Méthodes et mesures

La vitesse de corrosion est déterminée après 24 heures d'immersion à température constante égale à 25° C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

D'où, ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$EI_G(\%) = \frac{V - V_{inhib}}{V} \cdot 100 \quad \text{Eq. (2.2)}$$

Où, V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

2.4 Méthodes Electrochimiques

Bien que les tests de perte de masse nous donnent une mesure directe de l'évolution des vitesses de corrosion et ainsi l'efficacité inhibitrice du produit testé, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires afin de déterminer les différents paramètres de corrosion (E_{corr} , I_{corr} , R_{ct} ,...) et le mécanisme de l'inhibition.

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système.

2.4.1 Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si

l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [Mer, 85]. Cette méthode décrite par les standards américaines ASTM C 876 est largement utilisée à cause de sa simplicité.

Le potentiel à moitié cellulaire (a.k.a. potentiel à circuit ouvert, potentiel de corrosion) est mesuré comme une différence de potentiel d'une armature par rapport à une électrode de référence à différents points d'une structure via un pont conducteur (une éponge) qui établit la conduction électrique entre l'électrode de référence et le béton. Il est utilisé pour déterminer la probabilité de corrosion des armatures. (Fig 2.1).

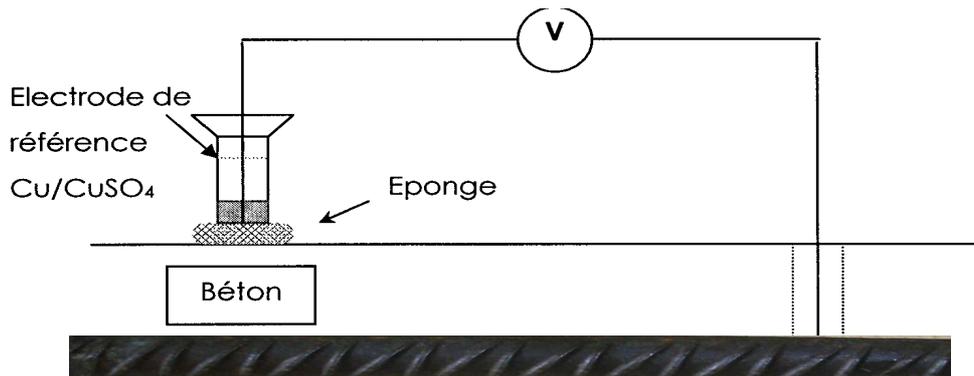


Figure 2.1 : Dispositif de mesure du potentiel de corrosion d'une armature [Les, 04]

Cette méthode ne fournit pas d'information au sujet du taux de corrosion, par conséquent, elle est habituellement utilisée avec une autre méthode de contrôle. Les valeurs du potentiel sont interprétées suivant la norme ASTM C 876 « Méthode d'essai standard du potentiel demi-cellule de l'armature en acier non traitée enfoncée dans le béton » et données dans tableau 2.1 [Tre, 09].

Tableau 2.1: Corrosion Interprétations (ASTM C 876).

Valeur du potentiel (demi-cellule) (V)		Activité de corrosion
CSE ¹	SCE ²	
> - 0,200	> -0,125	Plus de à 90% de probabilité de non corrosion
-0,200 à -0,350	- 0,125 à - 0,275	Probabilité d'augmentation de corrosion
< - 0,350	< -0,275	Plus de à 90% de probabilité de corrosion

¹ électrode en cuivre /sulfate de cuivre (Cu/CuSO₄)

² électrode au calomel saturé KCl

D'après les recommandations Rilem [Ril, 99], ces mesures du potentiel ont l'un des objectifs suivants :

- Localiser les armatures corrodées lors d'une inspection et auscultation d'une structure en béton armé.

- Contrôler l'état de corrosion des armatures après réparation pour évaluer l'efficacité des travaux, notamment l'application d'un inhibiteur de corrosion.
- Déterminer les positions des analyses destructives ultérieures (carottages pour doser les chlorures, etc., servant à obtenir des renseignements sur l'état de la structure et les causes de dégradation.

2.4.2 Potentiel à circuit ouvert

La surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques où les électrons sont libérés et des zones cathodiques où les électrons sont consommés. Le potentiel à Circuit Ouvert (OCP) consiste en une période pendant laquelle aucun potentiel ou courant n'est appliqué à l'électrode active. Sur la cellule, la mesure du potentiel est disponible. Donc l'évolution du reste du potentiel peut être enregistré. Cette période est utilisée comme un temps préconditionné ou pour l'équilibration de la cellule électrochimique.

Le suivi du potentiel à circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu corrosif. Ce potentiel à circuit ouvert correspond au potentiel de travail mesuré par rapport à un potentiel de référence REF. Cette méthode affiche l'OCP de l'échantillon dans le temps. Il est aussi appelé " Potentiel Libre " ou " Reste potentiel ". Le nombre maximal de points (OCP mesuré, temps) qui peut être enregistré atteint 8000 ou égal à la durée de la période (Fig 2.2).

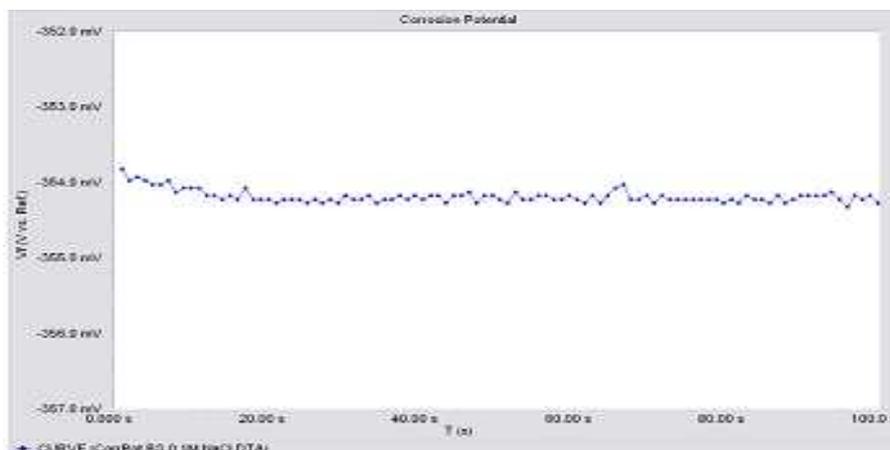


Figure 2.2: Exemple d'une présentation graphique du potentiel à circuit ouvert ou potentiel de stabilisation

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédance [Din, 05]. En effet, la répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif, crée une différence de potentiel entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du

métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques.

C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$ [Sto, 93]. Ce potentiel, exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la « réactivité » ou à la « passivité ». Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de sa concentration et de sa température [Zen, 05].

2.4.3 Méthodes stationnaires (courbes de polarisation)

Une réaction électrochimique se déroulant à la surface d'une électrode est gouvernée par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E (potentiel libre de la réaction). L'intensité du courant qui traverse ce matériau est fonction du potentiel E , représentée par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps de (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire) [Sch, 73 ; Mek, 04] .

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distinguées selon l'étape réactionnelle limitante :

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou du produit de réaction [Bar, 83].

Le tracé des courbes stationnaires intensités – potentiel permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodiques et cathodique de l'électrode de travail.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte des possibilités suivantes:

- 1- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par

une polarisation croissante de l'électrode,

2- Le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué. Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution réelle du métal [Fia, 06].

Le tracé des courbes de polarisation est délicat car l'état stationnaire est dans la plupart des cas, assez lent à s'établir surtout dans le domaine anodique. Ce tracé renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode, etc.). Etant 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 ces mesures [Bel, 05].

La mesure de la résistance de polarisation consiste à la réalisation d'un balayage de potentiel dans un domaine de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'électrode de travail et de déterminer le courant i correspondant. Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage bien déterminée. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin pour chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi, dans le temps, du comportement de l'inhibiteur.

La technique de la résistance de polarisation est une méthode électrochimique non - destructrice de mesure de la densité du courant de corrosion instantanée I_{corr} de l'acier ; elle est utilisée dans le suivi de la corrosion. Elle est surtout conçue pour la détermination de la résistance de polarisation R_p d'un matériau et I_{corr} à travers les différences de potentiels autour du potentiel de corrosion. La méthode implique l'augmentation ou bien la diminution du potentiel de l'armature à potentiel à circuit ouvert par une valeur fixe ΔE tout en contrôlant les valeurs du courant Δi dans les plages du potentiel à circuit ouvert (10 à 30 mV). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary (Eq.2.3) Stern - Geary [Ste, 57].

$$R_p = \left\{ \frac{\Delta E}{\Delta i} \right\}_{\Delta E \rightarrow 0} \quad \text{Eq (2.3)}$$

2.4.3.1 Description des réactions agissant dans l'électrolyte

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. La distribution des charges électriques à l'interface dépend alors de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal.

La charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée. La double couche correspond par définition à l'interface électrode-électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C_d (appelée capacité de double couche) en parallèle avec une résistance R_{ct} (appelée résistance de transfert de charge) selon le schéma simple ci dessous (Fig. 2.3).

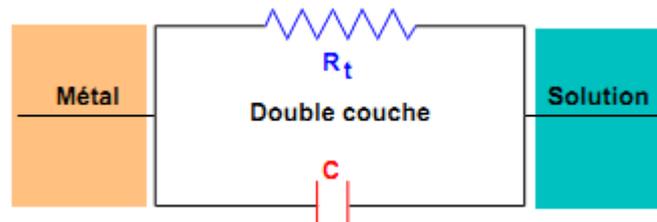


Figure 2.3: Analogie électrique de la double couche [Nai, 11].

Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} , a été réalisée précédemment [Cap, 75]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant et le potentiel $\log i$ (densité de courant) = $f(E)$ (Fig.2.4); l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité du courant de corrosion I_{corr} ($A.cm^2$) [Leb, 05].

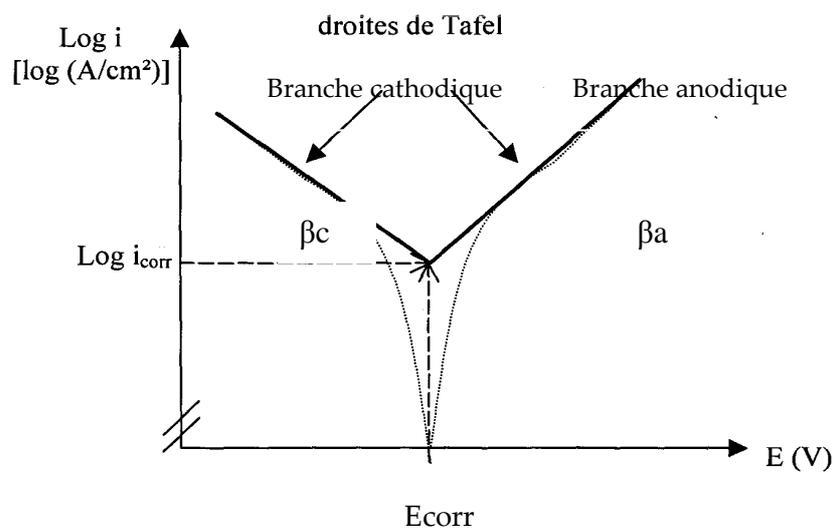


Figure 2.4: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Polarisation Linéaire [Jau, 04]

β_c et β_a représentent respectivement les constantes de Tafel des branches cathodiques et anodiques.

2.4.3.2 Définition des paramètres

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat/Galvanostat différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre- électrode [Leb, 05].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal en contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Les courbes courant-tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. 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 [Cro, 06].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure (ou transfert de charge): dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré (loi de Tafel). L'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion. La densité du courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.
- Cinétique mixte (activation + diffusion) : se fait grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule exprimée dans Eq (2.4) [Dup, 83- Bon, 83] :

$$\text{Eq (2.4)} \quad \frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_l}$$

Où I est la densité du courant mesuré correspondant au processus mixte, I^* la densité du courant corrigé de la diffusion et I_l la densité du courant limite de diffusion. On obtient une relation linéaire de type Tafel par extrapolation du potentiel de corrosion comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

- Cinétique de diffusion pure (ou transfert de matière) : En polarisation de diffusion, la concentration d'une espèce réactive à la surface de l'électrode est gouvernée par l'équilibre dynamique entre la consommation de cette espèce par la réaction et son renouvellement à la surface par diffusion connective [Lar, 04(a)]. Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

2.4.4 Méthodes transitoires: La spectroscopie d'impédance électrochimique

En plus des techniques stationnaires qui permettent d'étudier les processus les plus simples, les techniques non stationnaires sont nécessaires pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes. L'utilisation de ces dernières repose sur des principes analogues à ceux qui justifient l'emploi des méthodes de relaxation en cinétique chimique à l'équilibre. Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancimétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [Rol, 03]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation [Tor, 06].

Une perturbation du système électrochimique déplace les réactions de leur état stationnaire. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysée afin de disséquer le processus électrochimique global.

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et les méthodes de faible amplitude (Impédancimétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [Gab, 96] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S I E) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E est employée actuellement dans l'étude de la corrosion et son inhibition.

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption...) est bien élucidé. Les valeurs de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation permettent de calculer la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La S I E permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûrations...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [Leb, 05].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet

aussi l'évaluation du taux d'inhibition [Leb, 05]; l'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$EI_{R_{ct}}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \cdot 100_{\text{Eq. (2.5)}}$$

Où R_{ct} et R_{ct0} représentent respectivement les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteurs.

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Le transfert de charge lors d'une réaction électrochimique se produisant à l'interface électrode /électrolyte fait partie d'une succession d'étapes élémentaires:

- Transport des espèces réactives au sein de la solution, souvent associé avec des réactions chimiques en volume,
- Adsorption des espèces réactives sur l'électrode,
- Réactions inter faciales électrochimiques et chimiques.

L'adsorption et les réactions inter faciales sont propres à la surface de l'électrode, mais le transport de matière est un phénomène qui se déroule en phase homogène [Mek, 04]

La technique de mesures d'impédances électrochimiques consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes et qui permet de confirmer le comportement du système à celui d'un système linéaire. Ce procédé de linéarisation du système permet de définir l'interface électrochimique entièrement en termes linéaires et de modifier celle-ci, c'est à dire d'en donner une représentation sous la forme d'un circuit électrique équivalent [Lar, 04(a)].

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence (ω), la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle (θ) par rapport à la tension. L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal par une impédance complexe qui est en partie ohmique et en partie capacitive. L'impédance Z de l'interface électrode/solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la double couche électrique et de la fréquence (ω) de la tension électrique sinusoïdale. La polarisation réduit la conductivité électrique du système et les propriétés à l'interface métal/solution changent aussi. Le comportement électrochimique du système électrode/solution est évalué par des mesures électrochimiques et électriques [Bou, 93].

2.4.4.1 Notions théoriques : Définition de l'impédance électrochimique

L'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire, c'est une fonction de transfert. Cette quantité est utilisée en l'extrapolant aux systèmes non-linéaires tels que les interfaces électrochimiques.

L'impédance Z représente le rapport entre le potentiel et le courant, comme défini par la loi d'ohm :

$$Z(w) = E(w)/I(w) \quad \text{Eq (2.6)}$$

Avec $w = 2\pi f$ (rad.s⁻¹) et f , la fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque la fréquence tend vers zéro ($f=0$), la valeur de l'impédance Z tend vers une résistance pure : $Z = R$ [Gab, 02 ; Shi, 96].

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage (θ).

$$E = E_0 \cdot \sin wt \quad \text{Eq (2.7)}$$

E_0 : est l'amplitude du signal, w : la fréquence angulaire ou pulsation et t : le temps en secondes.

La réponse à ce signal est donc :

$$I = I_0 \sin (wt + \theta) \quad \text{Eq (2.8)}$$

θ est l'angle de déphasage entre la tension et le courant

I_0 est l'amplitude du signal résultant.

L'impédance est une quantité caractérisée par le module $|Z|$ et un angle θ :

$$|Z(w)| = V_m/I_m(w) \quad \text{Eq (2.9)}$$

$$Z = Z' - j Z'' \quad \text{Eq (2.10)}$$

Tel que, $j^2 = -1$

L'impédance Z est composée de deux parties : une partie réelle soit Z' et l'autre Imaginaire $-Z''$.

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur.

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos \theta \quad \text{Eq (2.11)}$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \cdot \sin \theta \quad \text{Eq (2.12)}$$

- Impédance résistive, $Z' = R$ et $Z'' = 0$.
- Impédance capacitive, $Z' = 0$ et $Z'' = 1/-j\omega C$
- Impédance inductive, $Z' = 0$ et $Z'' = j\omega L$

Le vecteur est caractérisé par le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage θ ou par la partie réelle et celle imaginaire de l'impédance (Z' et $-Z''$) projetées sur l'axe des X et l'axe des Y respectivement. Les impédances des éléments branchés en série s'additionnent Eq (2.13) et lorsque le branchement est en parallèle, on additionne l'inverse des impédances Eq (2.14) [Mek, 04 ; Bou, 93 ; Shi, 96].

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad \text{Eq (2.13)}$$

$$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2 + \dots + 1/Z_n \quad \text{Eq (2.14)}$$

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat /galvanostat Digital (DAC : Numérique à Convertisseur Analogique) de marque VSP à deux canaux muni d'un logiciel EC- Lab. Le DAC délivre un potentiel dans la gamme de fréquences $\pm 10\text{V}$ avec une résolution égale à son LSB (LSB= 305, 18 μV) et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable incorporé à l'analyseur de fonction de transfert. Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant.

L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, on calcule l'impédance Z du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet de tracer les diagrammes d'impédance. Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques milli hertz à une centaine de kilohertz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode [Leb, 05].

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisses et $-Z_i(\omega)$ en ordonnées (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats à hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques [Jor, 07].

2.4.4.2 Circuits équivalents

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, etc. Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [Bou, 93].

En faisant l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique, les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié [Jor, 07].

Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité C_{dl} correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance R_{ct} , résistance de transfert de charge, branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode-solution. Lorsque un courant passe, il faut ajouter une résistance R_s en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de référence et de travail.

Un circuit équivalent plus réaliste comporte toujours la chute ohmique R_s et la capacité de la double couche C_{dl} , par contre la résistance de transfert est remplacée par l'impédance faradique Z_F composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion Z_d . Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction [Shi, 96]. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg.

Ces circuits électriques sont donc représentatifs des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/solution.

a) Circuit équivalent de Randles :

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_s (Fig. 2.5).

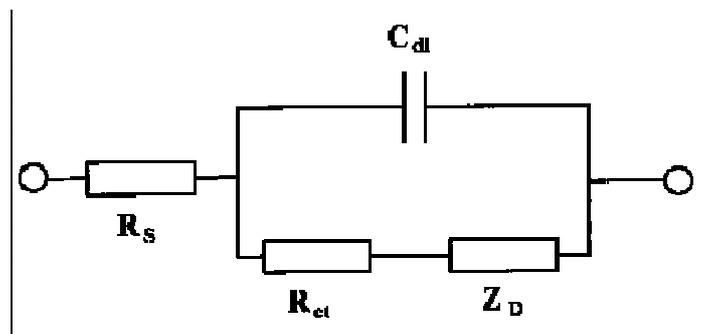


Figure 2.5 : Circuit équivalent de Randles

L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1mHz et 100 KHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence.

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalisée) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence.

Le diagramme de Nyquist permet donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple).

Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenus d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire [Sch, 73].

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [Mek, 04 ; Bou, 93].

2.4.4.3 Relation entre mécanisme électrochimique et mode électrique

Les circuits électriques équivalents ont été proposés pour rendre compte de situations les plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [Del, 54 ; Slu, 70].

a- Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{ct} sont introduites en parallèle (Fig. 2.6) pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence.

Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle [Leb, 05]. La résistance de transfert de charges est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence (Fig. 2.6)

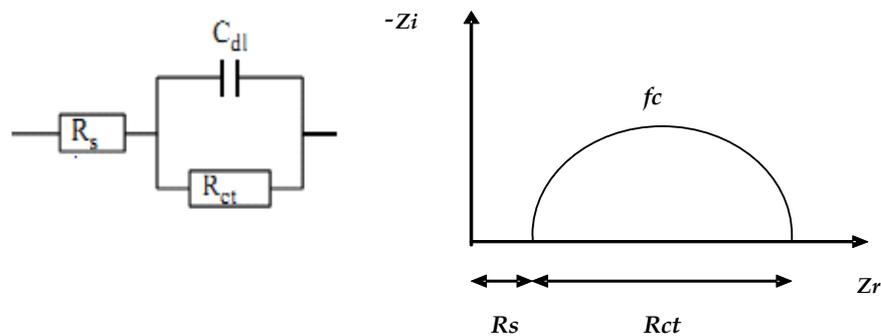


Figure.2.6: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.

Epelboin et al. [Epe, 72] définissent une résistance de transfert de charges R_{ct} qui est donnée, pour des transitions rapides et lentes nettement séparables, par l'intersection de la première boucle capacitive haute fréquence avec l'axe des réels. Cette analyse considère que cette résistance R_{ct} est représentative de tous les processus faradiques de transfert de charge et que les processus faradiques qui interviennent dans une transformation éventuelle de la surface admettent des constantes de temps plus élevées.

b- La diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance de transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est donnée par l'équation 2.15:

$$Z_w = (i - j) \sigma 2\pi f c^{-1} \quad \text{Eq (2.15)}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Fig. 2.7).

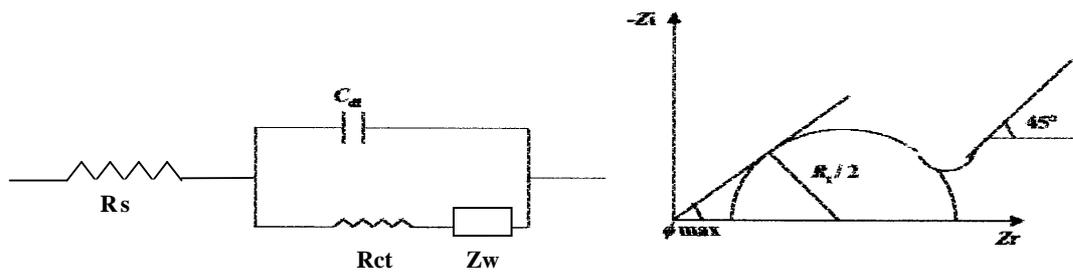


Figure.2.7: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.

R_s : résistance de l'électrolyte, R_{ct} : résistance de transfert de charges, C_d : capacité de la double couche, Z_w : impédance de Warburg.

c-Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Fig. 2.8). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [Hla, 82].

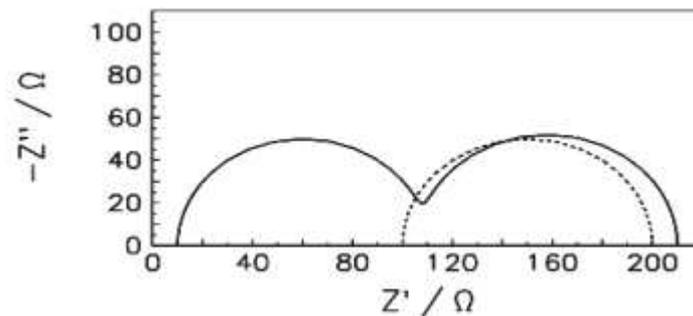


Figure. 2.8: Diagramme d'impédance en présence d'effets d'adsorption

2.5. Techniques d'Analyse de Surface

La corrosion est un phénomène électrochimique, de ce fait, les méthodes d'analyse de surface rendent compte de l'état du métal (dissolution, immunité ou passivité) sont nécessaires pour compléter l'interprétation des résultats obtenus par mesures électrochimiques. On distingue une multitude d'essais, parmi ceux qui ont été effectués au sein de notre laboratoire.

2.5.1 La Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode d'analyse permet de déterminer la structure des composés minéraux. Ce système d'analyse, utilisant un faisceau incident de rayons X, est basé sur la loi de diffraction de Bragg, Eq (2.16).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq (2.16)}$$

Il fournit donc une information sur la distance d entre les plans réticulaires du composé à analyser à partir de la longueur d'onde λ du faisceau diffracté.

Ce type d'analyse est aussi utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles présentes à la surface d'un matériau (dues par exemple à sa mise en forme), par la variation de la distance réticulaire qu'elles entraînent.

2.5.2 La microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [Fia, 07]. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible; aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [Leb, 05].

2.5.3 La Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques du fond continu (1 μm) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser [Fia, 07].

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Elle est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté a pris la

totalité de l'énergie du photon incident pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. La spectroscopie des photons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques d'évaluation de la corrosion des armatures utilisées en laboratoire, parmi celles qui seront présentées dans les chapitres suivants, les mesures gravimétriques et électrochimiques.

Le caractère même de la réaction de corrosion de l'acier justifie l'utilisation de principes électrochimiques pour faire l'évaluation de son avancement. La caractérisation électrochimique de la corrosion se fait de différentes façons, mais elle utilise les mêmes principes fondamentaux quelle que soit la méthode, soit la mesure de potentiel ou du courant de corrosion.

Aussi, des techniques d'analyse de surface ont été abordées afin de définir la morphologie de la structure de surface de l'acier en présence d'inhibiteurs à base de phosphates dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminé par les chlorures.

A cet effet, le chapitre suivant traitera l'évaluation des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de trois produits à base de phosphate par mesures gravimétriques.

CHAPITRE 3
Partie Expérimentale
Mesures Gravimétriques

3.1 Introduction

Les méthodes gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode de mesure de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite ni un appareillage sophistiqué, ni un temps d'essai important. La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C. Ces mesures nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs, qui sont dans notre cas les ions chlorures, et par conséquent l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du produit testé.

Dans le souci de s'assurer de la fiabilité des mesures réalisées, il a été préconisé de faire des essais préliminaires avec un taux de répétitivité jusqu'à six fois. Les résultats ont montré que la procédure arrêtée est tout à fait reproductible, les écarts-type calculés sont de l'ordre de 0,0201 [Gui, 07].

3.2 Conditions expérimentales

3.2.1 Méthodologie (voir paragraphe 3.2, chapitre 2)

L'organigramme présenté dans figure 3.1 explicite la démarche expérimentale préconisée dans cette première partie d'expérimentation. (Voir Annexe 3)

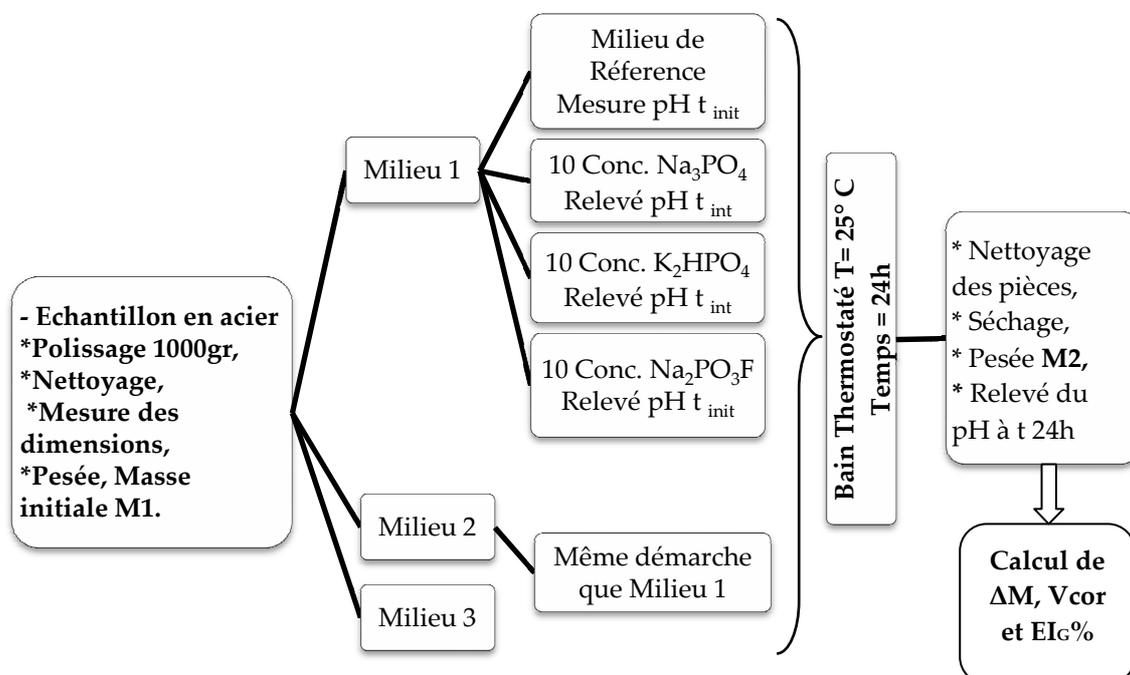


Figure 3.1: Organigramme de la procédure expérimentale (Perte de masse)

3.2.2 Milieux d'étude

La littérature présente plusieurs études de simulation au laboratoire représentant l'acier immergé dans un milieu électrolytique où des solutions de l'hydroxyde de calcium saturées ont été utilisées [Sar, 02(b) ; Bla, 06] en vue de simuler le milieu présent dans les pores du béton. Hausmann [Hau, 67] était le premier chercheur qui a utilisé une solution complètement saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH de 12.6) imitant ainsi le milieu du béton dans l'étude du comportement à la corrosion de l'acier dans le béton. Depuis lors, beaucoup de chercheurs ont utilisé la même solution dans leurs tests [Ish, 68 ; Gou, 70 ; Vra, 80 ; Lop, 93]. Cependant, l'analyse de l'extrait de la solution du pore du béton montre qu'il existe un taux extrêmement faible d'hydroxyde de calcium [Pag, 83 ; Cor, 89]. Ces pores contiennent principalement du potassium et des hydroxydes de sodium.

Corbo et Farazam [Cor, 89] ont montré que les concentrations en calcium diminuaient notablement avec le temps pour devenir nulles après 14 jours de cure. La même conclusion a été tirée par Marchand [Mar, 01]. Par conséquent, l'usage d'une solution qui contient un mélange de potassium et d'hydroxydes de sodium est considéré plus représentatif de la solution du pore du béton. Donc les solutions des pores des bétons saturées avec l'hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contiennent aussi des ions supplémentaires différents selon le type de ciment [Che, 06 ; Orm, 06]. Les espèces ioniques majeures incluent les cations tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ et anions tels OH^- et SO_4^{2-} . De plus, les ions de sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O qui existent dans le ciment portland et les ions de sulfate sont dus à l'ajout du gypse pendant la production du ciment, ou bien par les agrégats contaminés, ou encore l'eau de gâchage [Nev, 05].

Pour cette étude, nous avons préconisé dans le programme expérimental, la réalisation des essais de corrosion de corps d'épreuve en acier dans des solutions simulant plusieurs milieux synthétiques du béton. L'annexe 2 présente un état récapitulatif des recherches effectuées sur les milieux synthétiques du béton [Ned, 09]. Les trois milieux utilisés sont :

- Milieu 1 : eau distillée + NaCl à 3%,
- Milieu 2 : eau distillée + NaCl à 3% + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation,
- Milieu 3 : eau distillée + NaCl à 3%+ KOH + NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Gho, 09- Mor, 87- Pag, 83- Mam, 96].

Le tableau 3. 1 donne la composition des trois milieux.

Tableau 3.1 : Composition pondérale des milieux d'étude

Solutions	E.D (l)	NaCl (g/l)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/l)	NaOH (g/l)	KOH (g/l)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/l)
Milieu 1	1	30	/	/	/	/
Milieu 2	1	30	2	/	/	/
Milieu 3	1	30	2	0,4	0,56	0,27

3.2.3 Traitement des échantillons en acier

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, nous avons effectué des essais sur un acier préalablement usiné sous forme de pièces circulaires de $\varnothing 27 \pm 2$ mm et de 2 ± 0.2 mm d'épaisseur. La composition chimique de l'acier illustrée dans le tableau 3.2, a été effectuée par analyse spectrophotométrie sur machine type « SPECTRO Rp 212 » au laboratoire de contrôle de qualité de l'usine ALFON à Oran. Ces pièces circulaires ont été soumises à un polissage à l'aide d'une polisseuse à vitesse 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante passant de 100, 200, 400, 600 jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être utilisées pour les tests de perte de masse [Ben, 04].

Tableau 3.2 : Composition minérale de l'acier étudié

Elém. Chim.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Sn	Fe
Comp. (%)	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0.05	0.01	0.114	0.00363	0.29	0.0685	0.0177	97,65

3.2.4 Matériel Nécessaire

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer les mesures comporte une balance analytique (précision au $1/10^{\text{e}}$ du mg), un pH mètre servant à indiquer le pH et la température de la solution testée à t initial et t après 24 h, un bain thermostaté permettant de maintenir l'électrolyte à température constante égale à $25 \pm 0.2^{\circ}$ C.

On introduit 18 béchers de 100 ml dans le bain thermostaté pour chaque essai. Le volume de l'électrolyte dans chaque bécher est de 50ml. Le dispositif expérimental est illustré dans Fig. 3.2.

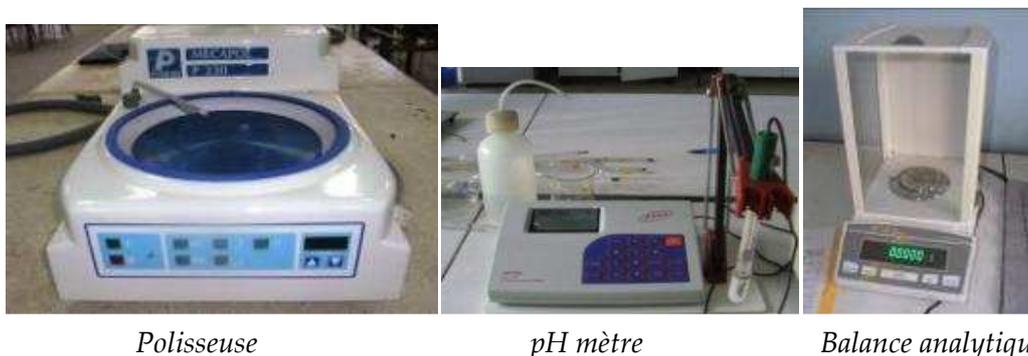


Figure 3.2: Dispositif expérimental pour les essais de perte de masse.

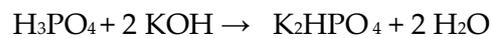
En vue de vérifier la répétitivité des essais nous avons effectués 12 essais sans utiliser d'inhibiteurs (blanc). En revanche, pour chaque inhibiteur testé, nous avons choisi 7 concentrations (voir plus si nécessaire), et pour chaque concentration dans un même milieu, 3 mesures ont été faites.

3.2.5 Inhibiteurs testés

Les inhibiteurs utilisés dans le cadre de ce travail, sont des produits chimiques à base de phosphate, qui ne présentent pas d'effets toxiques à moyen ou long terme :

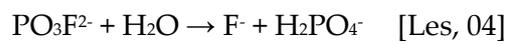
1. Phosphate de Sodium ou phosphate trisodique de formule Na_3PO_4 : Sel de sodium d'acide phosphorique, commercialement fabriqué à partir de l'acide phosphorique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche,

2. Monohydrogénophosphate de Potassium ou phosphate dipotassique de formule K_2HPO_4 , il se présente sous forme d'une poudre blanche. Le pH d'une solution de phosphate dipotassique est presque neutre. Il est formé par la neutralisation stœchiométrique de l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de potassium :



3. Monofluorophosphate de sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$: composé minéral qui se présente sous la forme d'une poudre blanche ; il se dissocie en solution aqueuse en ions monofluorophosphate et sodium : $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{PO}_3\text{F}^{2-}$

L'ion MFP (PO_3F^{2-}) est très stable en milieu neutre et alcalin et ne se dissocie qu'en milieu très acide, son hydrolyse en milieu aqueux nous donne :



3.3 Procédure expérimentale

Après avoir préparé les pièces métalliques (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce), on procède à leur pesée soit M_1 ; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec différentes concentrations pour les inhibiteurs. Le pH de ces solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite placée en position inclinée dans le bécher qui sera fermé hermétiquement. Les béchers sont ainsi introduits dans le bain thermostaté à $T = 25^\circ \text{C}$. Après 24h, on procède à la pesée des pièces soit M_2 . La démarche expérimentale est décrite en détail dans l'annexe 3.

Le taux de corrosion ou Vitesse de Corrosion est calculé par l'équation (2.1) et l'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculée en utilisant l'équation (2.3).

3.4. Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices

L'évolution à la fois des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices ont été étudiées en fonction de la variation des concentrations de chaque inhibiteur dans les trois milieux choisis.

3.4.1 Phosphate de Sodium (Inhibiteur 1)

Le tableau 3.3 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations du phosphate de sodium Na_3PO_4 . La gamme des concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans les différents milieux corrosifs.

Tableau 3.3 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations du Na_3PO_4 dans les trois milieux.

Concentration. 10^{-3} (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	$V_{c\text{ moy.}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)	EI (%)	$V_{c\text{ moy.}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)	$V_{c\text{ moy.}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)
0	8,67	/	4,44	/	2,97	/
0,075	8,55	1,38	3,68	17,12	2,62	11,78
0,10	7,91	8,76	3,67	17,34	2,5	15,82
0,25	4,03	53,51	3,43	22,75	2,33	21,55
0,50	3,66	57,78	3,11	29,95	2,08	29,96
0,75	3,60	58,48	2,81	36,71	1,41	52,52
1,0	3,42	60,55	2,23	49,77	1,37	53,87
2,5	2,84	67,24	1,91	56,98	1,17	60,60
5,0	1,88	78,31	1,87	57,88	0,98	67
7,5	1,72	80,16	1,10	75,22	0,78	73,73
10	1,85	78,66	1,76	60,36	1,25	57,91
25	3,20	63,1	2,85	35,81	1,87	37,04

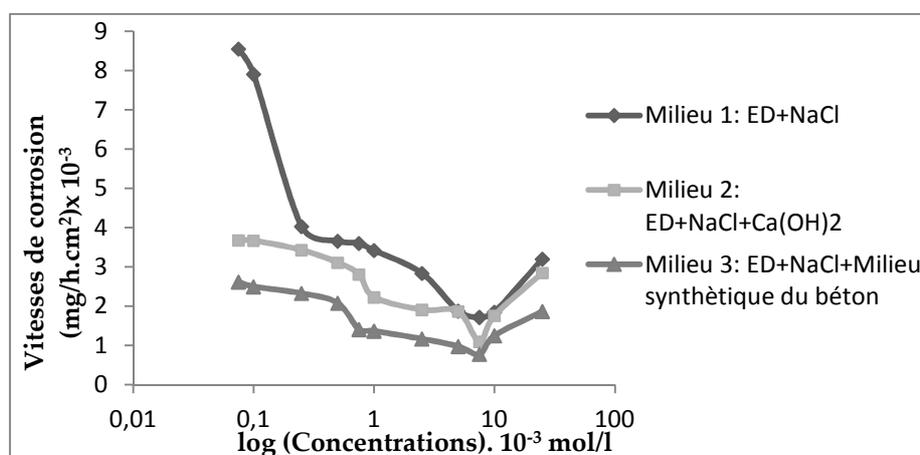


Figure 3.3: Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 .

La vitesse de corrosion de l'acier sans application d'inhibiteur dans les milieux 2 et 3 est relativement faible par rapport au milieu 1 pour une journée (24h) d'exposition. La solution électrolytique de nature basique constitue en fait une barrière protectrice suite à la présence d'un film passif qui entoure l'acier.

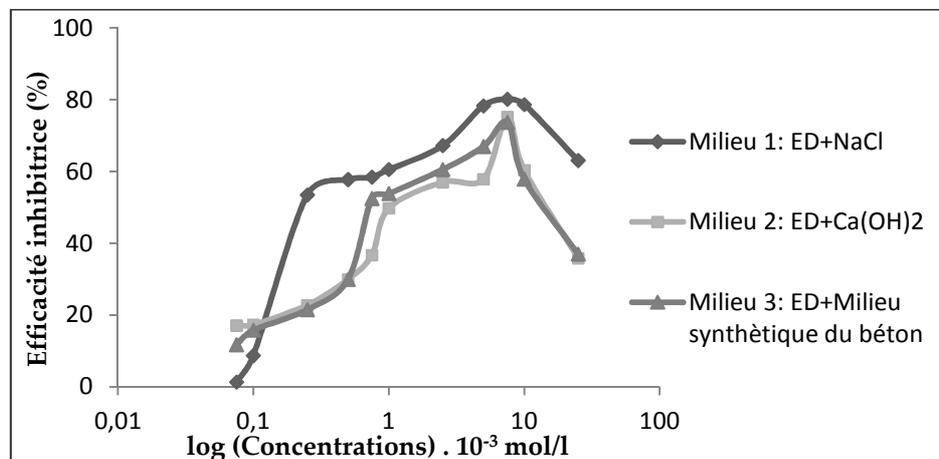


Figure 3.4 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 .

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du premier inhibiteur (phosphate de sodium) montrent (voir figure 3.3), que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans les trois milieux d'étude, ce qui est en conformité avec la littérature malgré la différence des milieux et de l'acier utilisé [Lar, 04(b)]. Toutefois, cette diminution passe par un minima à la concentration optimale de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Ce phénomène a été déjà révélé dans des études antérieures d'où la nécessité de passer par plusieurs concentrations afin d'obtenir un optimum [Els, 07; Ham, 00].

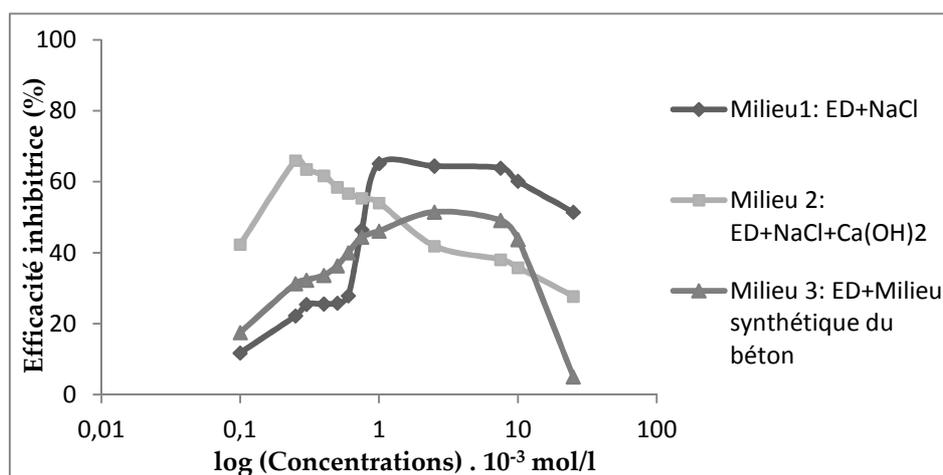
Aussi, on constate sur la figure 3.4, que l'efficacité inhibitrice est plus faible dans le milieu alcalin que dans le milieu simulant la mer méditerranée (milieu 1). On voit bien que l'efficacité inhibitrice du phosphate de Sodium dans le milieu 1 (eau distillée + NaCl à 3%) atteint une valeur de 80% pour la concentration optimale. En revanche, dans les milieux simulé (milieu 2) et synthétique du béton (milieu 3), l'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium est respectivement de 75% et 74% pour la concentration optimale. Il est clair que le métal est agressé dans le milieu 1 par les ions chlores et la diffusion des ions phosphates se fait plus rapidement afin d'atteindre la surface de l'acier agressé. En revanche, dans les milieux alcalins 2 et 3, la diffusion des ions chlores est plus lente et conduit par conséquent après un certain temps à la destruction du film passif [Laf, 05(b)].

3.4.2 Monohydrogénophosphate de Potassium (2^{ème} Inhibiteur)

Le tableau 3.4 récapitule les résultats de perte de masse relatifs à l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 .

Tableau 3.4 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 dans les trois milieux

Concentration. 10^{-3} (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	$V_{c\ moy} . 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)	EI (%)	$V_{c\ moy} . 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)	$V_{c\ moy} . 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)
0	8,67	/	4,44	/	2,97	/
0,1	7,65	11,76	2,56	42,34	2.45	17,51
0,25	6,74	22,26	1,51	65,99	2.04	31,31
0,3	6,46	25,49	1,62	63,51	2,01	32,32
0,4	6,45	25,60	1,7	61,71	1,97	33,67
0,5	6,43	25,83	1,84	58,47	1,89	36,36
0,6	6,25	27,91	1,92	56,75	1,78	40,06
0,75	4,64	46,48	1,98	55,40	1,65	44,44
1	3,02	65,17	2,04	54,05	1,60	46,13
2,5	3,08	64,47	2,58	41,89	1,44	51,51
5	3,11	64,13	2,63	40,76	1,48	50,17
7,5	3,13	63,90	2,75	38,06	1,51	49,16
10	3,45	60,20	2,85	35,81	1,67	43,77
25	4,21	51,44	3,21	27,70	2,82	5,05

Figure 3.5 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 .

Contrairement au premier inhibiteur, le deuxième n'offre pas la même concentration optimale pour les 3 milieux étudiés. En effet, les concentrations optimales respectivement de

1 ; 0,25 et 2,5. 10^{-3} mol/l offrent des efficacités inhibitrices maximales de 65, 66 et 51,5% pour les milieux 1, 2 et 3 (voir figure 3.5).

3.4.3 Monofluorophosphate de Sodium (3^{ème} Inhibiteur)

Le tableau 3.5 met en exergue les résultats des mesures par perte de masse relatives à l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations utilisées du Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$).

Tableau 3.5 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux

Concentration $\cdot 10^{-3}$ (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	$V_{c \text{ moy}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)	EI (%)	$V_{c \text{ moy}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)	$V_{c \text{ moy}} \cdot 10^{-3}$ (mg/h. cm ²)	EI (%)
0	8,67	/	4,44	/	2,97	/
0,075	7,84	9,57	2,91	34,46	1,85	37,71
0,1	5,62	35,18	2,59	41,66	1,73	41,75
0,75	5,43	37,37	2,36	46,84	1,18	60,27
1	5,18	40,25	2,25	49,32	0,91	69,36
5	4,47	48,44	1,63	63,28	0,83	72,05
10	3,19	63,20	0,87	80,41	0,73	75,42
25	2,18	74,85	0,45	89,86	0,28	90,57
50	1,23	85,81	0,37	91,66	0,23	92,25
75	2,56	70,47	2,22	50	0,98	67
85	2,98	65,63	2,57	42,11	1,41	52,52

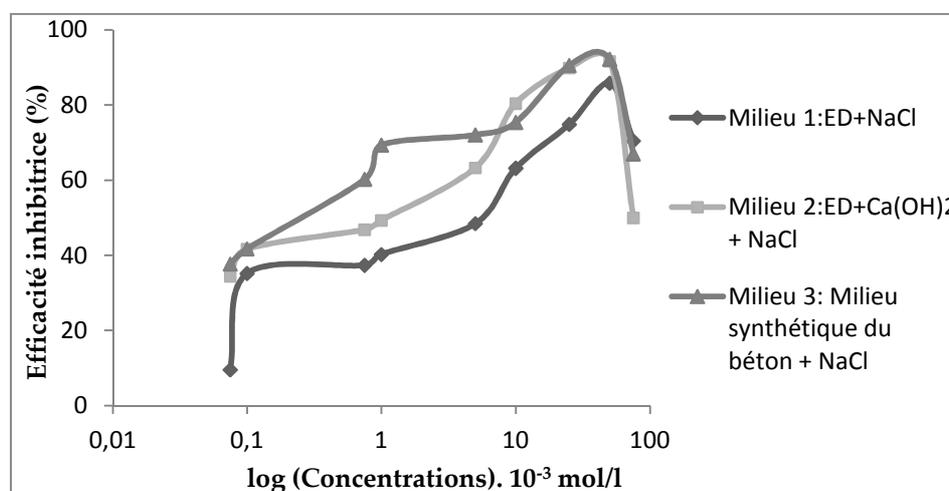


Figure 3.6 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

La figure 3.6 présente des efficacités inhibitrices respectives de 86, 91.5 et 92% pour la même concentration optimale de l'inhibiteur de $50 \cdot 10^{-3}$ dans les trois milieux.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature. Lesieur [Les, 04] a étudié le mécanisme d'inhibition des MFP, elle a déduit que les phosphates étaient connus pour inhiber la dissolution du fer en stabilisant les ferrihydrites et en s'adsorbant sur la goethite ou les autres oxydes de fer II hydratés ; mais le rôle des ions fluorures était encore difficile à appréhender. Duprat et col. [Dup, 83] dans leur étude sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3% par les monofluorophosphates de zinc et de potassium, il a déduit que l'ion PO_3F^{2-} jouait un rôle très important dans le processus global de l'inhibition. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutres aérés [Dho, 03].

La figure 3.7 illustre les efficacités inhibitrices maximales des trois inhibiteurs dans les trois milieux d'étude. Cette analyse comparative a été effectuée afin de sélectionner celui qui offre la meilleure efficacité.

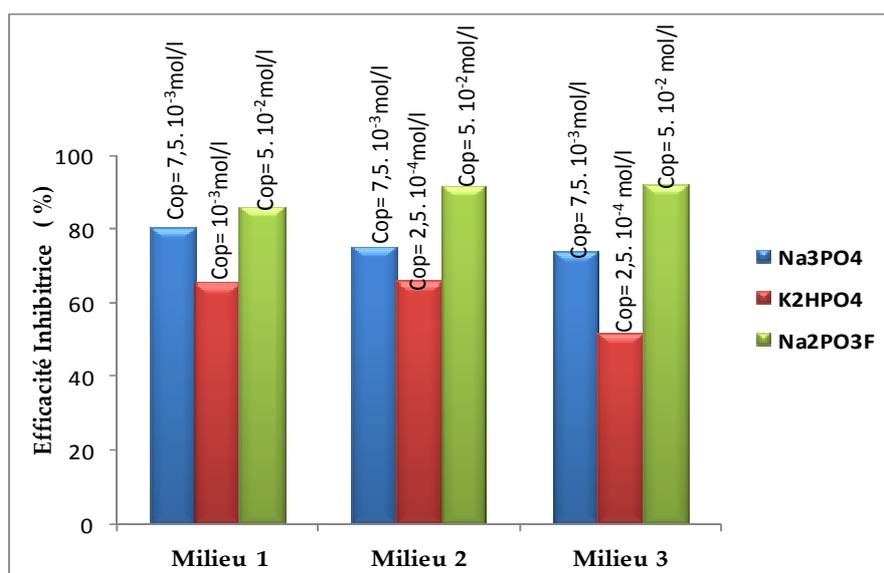


Figure 3.7 : Analyse comparative des efficacités inhibitrices maximales des trois inhibiteurs étudiés dans les trois milieux utilisés.

Les résultats de la figure 3.7 montrent que, l'efficacité inhibitrice maximale déduite à l'aide des mesures de perte de masse a été confirmée par le Monofluorophosphate de sodium, suivi par le phosphate de sodium et en troisième lieu le Monohydrogénophosphate de potassium. En effet, le Monofluorophosphate de sodium a fait l'objet de plusieurs recherches [Dou, 05 ; Les, 04 ; Dup, 83], il a prouvé des propriétés inhibitrices remarquables surtout dans le cas de son utilisation dans des bains phosphatés au Zinc [Zim, 05 ; Kas, 08 ; Sim, 08]. En outre, l'effet de toxicité du zinc ainsi que son influence sur les propriétés du béton [Soy, 08] nous incite au recours à des produits compatibles avec le matériau béton. De plus, le

niveau d'efficacité obtenu par le NaMFP pour le béton synthétique est remarquable puisqu'il a atteint 92%.

3.5. Evolution du pH

L'évolution du pH des solutions préparées à t initial et t après 24h a été déterminée à l'aide d'un pH mètre après étalonnage de l'appareil pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux d'étude, sans et en présence d'inhibiteur.

3.5.1 Phosphate de Sodium (Inhibiteur 1)

Tableau 3.6 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à t initial et t 24h dans les trois milieux.

Concentration.10 ⁻³ (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}
0	8,97	8,72	11,78	11,77	11,81	11,80
0,075	9,02	8,75	11,8	11,77	11,82	11,81
0,1	9,05	8,88	11,81	11,78	11,84	11,82
0,25	9,12	9,00	11,87	11,85	11,88	11,86
0,5	9,52	9,51	11,89	11,86	11,90	11,87
0,75	9,55	9,52	11,90	11,88	11,98	11,97
1	9,78	9,55	11,91	11,90	11,97	11,97
2,5	10,09	9,97	12,02	12,00	12,05	12,03
5	11,11	10,98	12,21	12,18	12,25	12,21
7,5	11,11	10,97	12,26	12,21	12,28	12,22
10	11,15	11,02	12,28	12,23	12,31	12,26
25	11,17	11,15	12,29	12,26	12,32	12,28

Les courbes illustrant l'évolution du pH pour chaque milieu sont tracées séparément afin de visualiser la différence entre le pH à t initial et après 24 h.

Au vu de la figure 3.8, on constate une augmentation progressive du pH en fonction de l'accroissement de la concentration du Phosphate de sodium, due essentiellement à la nature de l'inhibiteur utilisé, de nature basique [Nga, 03].

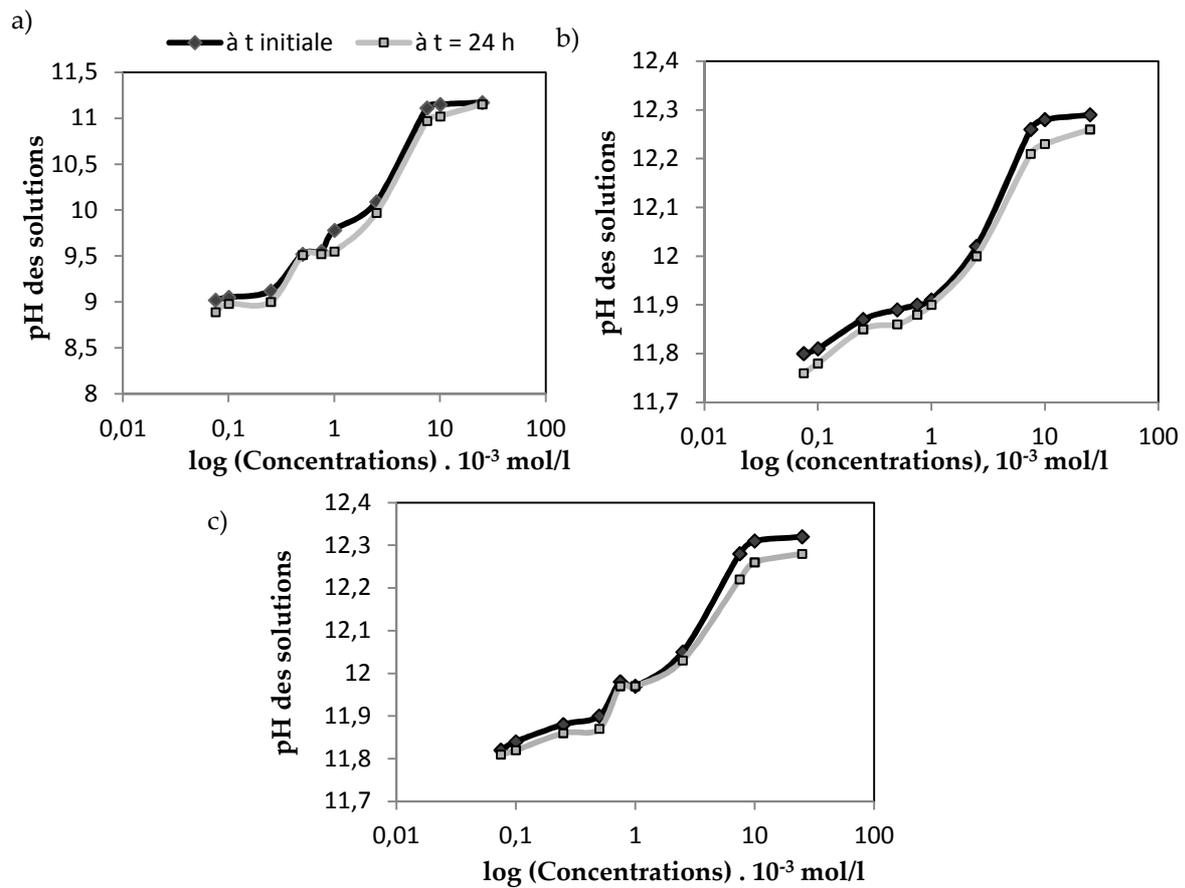


Figure 3.8 : Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du Na₃PO₄ à t initial et t_{24h} a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

L'initiation de la corrosion débute lors de la destruction du film passif protégeant l'acier contre la corrosion, ainsi les ions chlorés attaquent la surface du métal rapidement dans la phase de propagation de la corrosion, ce qui engendre la présence de plusieurs points de corrosion (corrosion par piqûre), qui est clairement visible après l'observation de l'état de surface à la fin de nos essais dans les pièces exposées au milieu 1 en absence d'inhibiteur.

La figure 3.8 montre que la cinétique de la corrosion influe sur le pH des solutions : nous distinguons, dans les trois milieux étudiés, que le pH à 24h diminue légèrement par rapport au pH à t initial, à cause de la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

3.5.2 Monohydrogénophosphate de Potassium (2^{ème} Inhibiteur)

La figure 3.9 montre que le pH fluctue avec l'addition progressive de l'inhibiteur à la solution, quelque soit le milieu d'étude, en passant successivement par un maxima à 0,4.10⁻³ mol/l et ensuite un minima à la concentration de 7,5. 10⁻³ mol/l. La modification du taux du pH a trait aux différentes réactions chimiques qui se passent à l'intérieur de l'électrolyte, ainsi, la formation des produits de corrosion influe considérablement sur le pH des solutions [Laf, 93]. Ce mécanisme sera bien explicité après l'étude des isothermes d'adsorption afin de définir le processus d'adsorption de l'inhibiteur.

Tableau 3.7 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à t initial et t 24h dans les trois milieux.

Concentration. 10^{-3} (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}
0	8,97	8,72	11,78	11,77	11,81	11,80
0,1	9,16	9,02	12,30	12,28	12,31	12,29
0,25	8,71	9,15	12,28	12,27	12,27	12,27
0,3	9,20	9,25	12,56	12,47	12,57	12,48
0,4	9,30	9,32	12,57	12,47	12,57	12,50
0,5	9	9,34	12,44	12,41	12,47	12,44
0,6	9	9,35	12,32	12,33	12,44	12,43
0,75	8,90	9,37	12,35	12,31	12,40	12,39
1	8,60	9,25	12,07	12,08	12,12	12,07
2,5	8,49	9,33	12,01	12,01	12,04	12,04
5	8,47	9,31	11,85	12	12,01	12,01
7,5	8,45	9,30	11,71	11,70	11,76	11,75
10	8,23	9,32	11,98	12,02	12,04	12,05
25	8,09	9,33	11,99	12,02	12,06	12,07

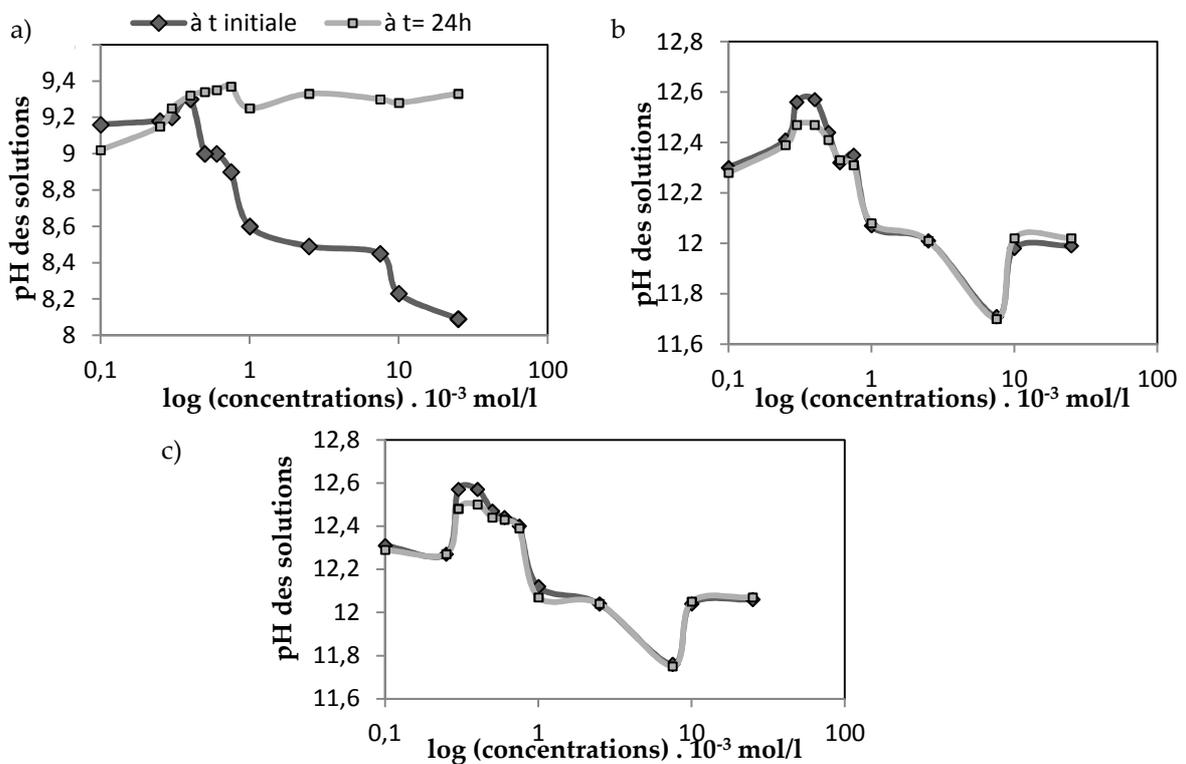


Figure 3.9: Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à t initial et t 24h a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

On remarque aussi d'après les résultats explicités par la figure 3.9, que dans le premier milieu, un changement considérable du pH est signalé après 24 h d'essai, à partir d'une concentration de $0,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, du essentiellement à la croissance des produits de corrosion et la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphate ferrique insolubles et de Fe_2O_3 et leur interaction avec l'inhibiteur de corrosion ajouté à l'électrolyte d'étude [Ben, 05].

3.5.3 Monofluorophosphate de Sodium (3^{ème} Inhibiteur)

Le tableau 3.8, consigne les résultats du pH des solutions traitées par le Monofluorophosphate de Sodium obtenus à t initial et après 24h.

Tableau 3.8 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du Na_2PO_3F à t initial et t 24h dans les trois milieux

Concentration. 10^{-3} (mol/l)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}
0	8,97	8,72	11,78	11,77	11,81	11,80
0,075	8,67	8,67	12,55	12,43	12,58	12,45
0,1	8,68	8,68	12,58	12,41	12,57	12,44
0,75	8,71	9,06	12,35	12,28	12,36	12,3
1	8,88	8,87	12,36	12,28	12,37	12,3
5	8,27	8,86	12,29	12,19	12,3	12,11
10	6,3	7,72	12,29	12,13	12,29	12,05
25	5,87	6,42	12,14	11,95	12,15	11,82
50	5,72	6,23	12,02	11,77	12,03	11,53
75	5,57	5,96	12,01	11,8	12,01	11,53
85	5,45	5,82	12	11,85	12,01	11,55

A la lumière des résultats illustrés par les figures 3.10, on constate que l'addition progressive du troisième inhibiteur, a fortement diminué le pH des solutions dans les milieux testés, contrairement au premier inhibiteur. C'est du essentiellement à la présence de l'ion fluorure F^- [Les, 04].

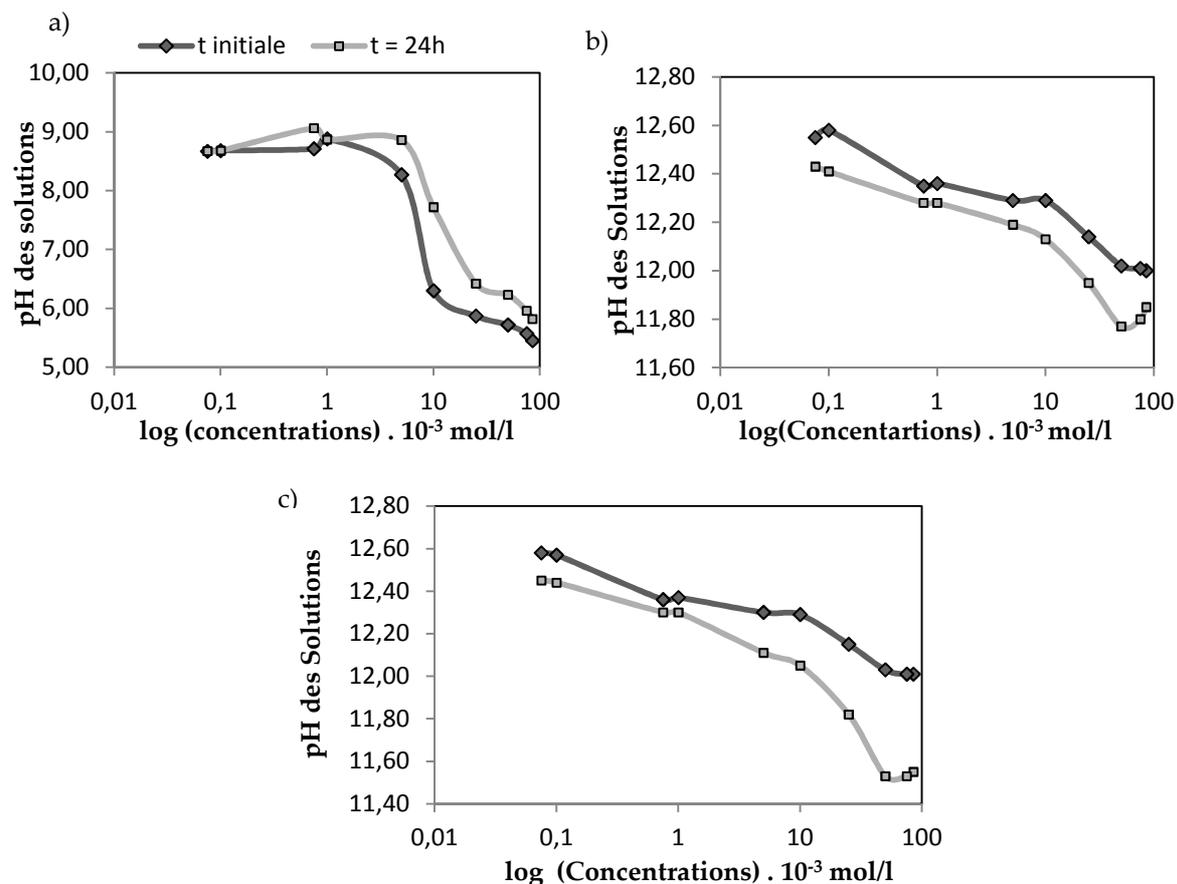


Figure 3.10: Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à t initial et t 24h : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

3.6 Isothermes d'adsorption

L'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que *Langmuir*, *Frumkin*, *Flory* et *Huggins* (Chap1.12.2).

L'inhibition est essentiellement basée sur le recouvrement de la surface du métal par les molécules des produits inhibiteurs, ce qui va empêcher l'accès aux espèces corrosives. L'efficacité d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur,
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur au métal,
- de la stabilité du complexe.

Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques datives et des liaisons covalentes [Bel, 05]. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse de corrosion apparente est proportionnelle au rapport de la surface couverte θ , et de celle non couverte $(1-\theta)$ par l'inhibiteur.

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables.

L'équation suivante nous donne la relation entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur [Bel, 05]. (Chap1.12.2).

$$C/\theta = \frac{1}{K} + C \quad \text{Eq (4)}$$

La figure 3.11 représente la variation de C/θ en fonction de la concentration des trois inhibiteurs dans les trois milieux d'étude.

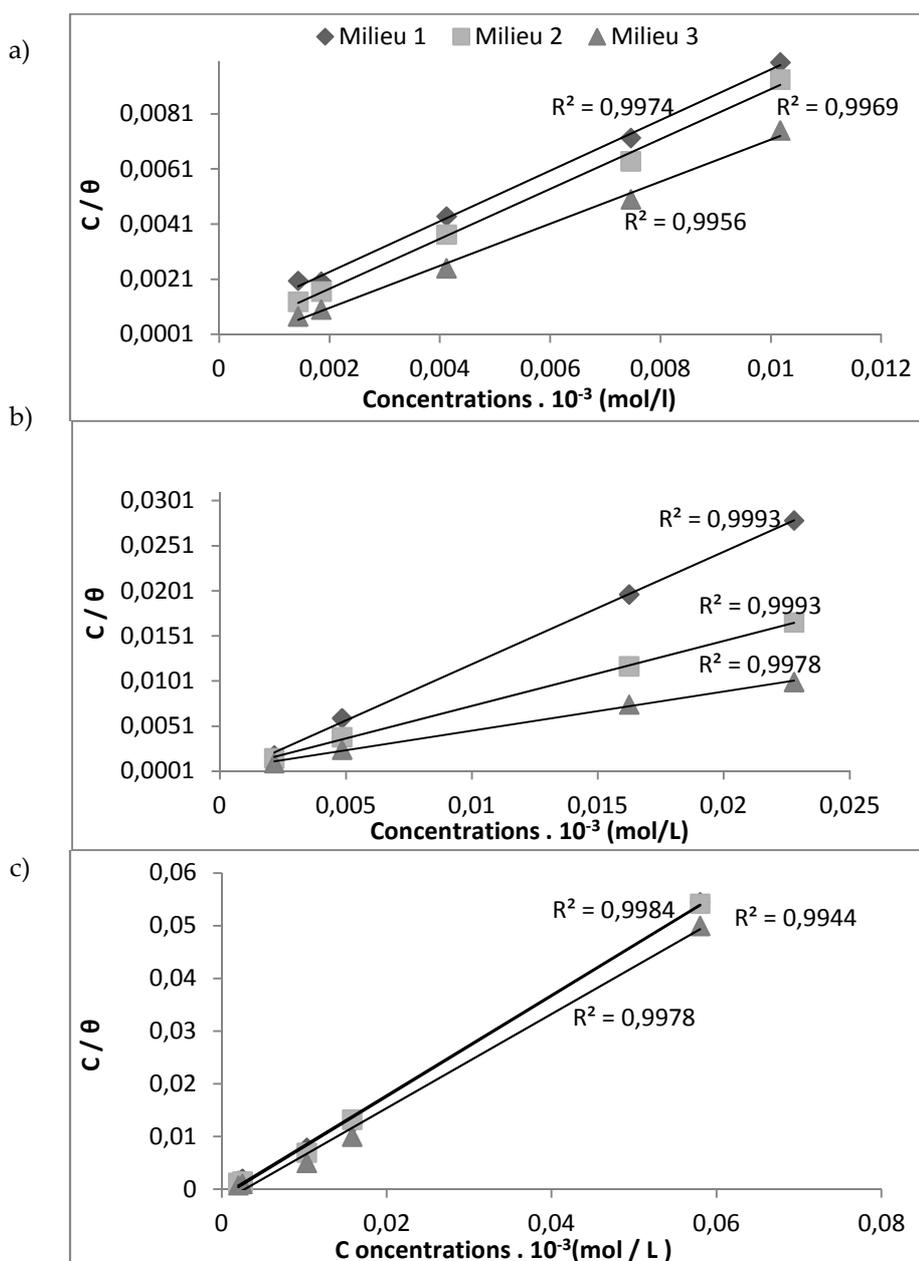


Figure 3. 11: Variation de C/θ en fonction de la concentration C des trois inhibiteurs: a) Phosphate de Sodium b) Monohydrogénophosphate de Potassium c) Monofluorophosphate de sodium.

D'après les résultats illustrés dans la figure 3.11, on constate que les courbes sont linéaires pour les trois inhibiteurs testés dans les trois milieux d'étude, ce qui confirme que l'adsorption de ces inhibiteurs de corrosion à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir dans les trois milieux en formant un film monocouche qui contribue à l'inhibition de la corrosion de l'acier.

Les valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe C/θ , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} sont données dans le tableau 4.9.

ΔG_{ads} est déterminée par l'équation suivante :

$$K_{ads} = 1/55,5 \exp (- \Delta G_{ads} / RT) \quad \text{Eq (5)}$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température de l'électrolyte

55,5 : la concentration de l'eau en solution (mol/ l)

Tableau 3.9 : Valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} et l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux.

	$K_{ads} \cdot 10^3$ (l/mol)			ΔG_{ads} (kJ/ mol)		
	Milieu1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu1	Milieu 2	Milieu 3
Na₃ PO₄	2	11,08	20	- 29,21	-33,38	-35
K₂HPO₄	20	10	5	-35	-33,26	-31,51
Na₂PO₃F	0,833	0,666	0,4	-27	-26,44	-25,16

Les valeurs négatives de ΔG_{ad} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ad} , voisines de $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [Laa, 10(a)].

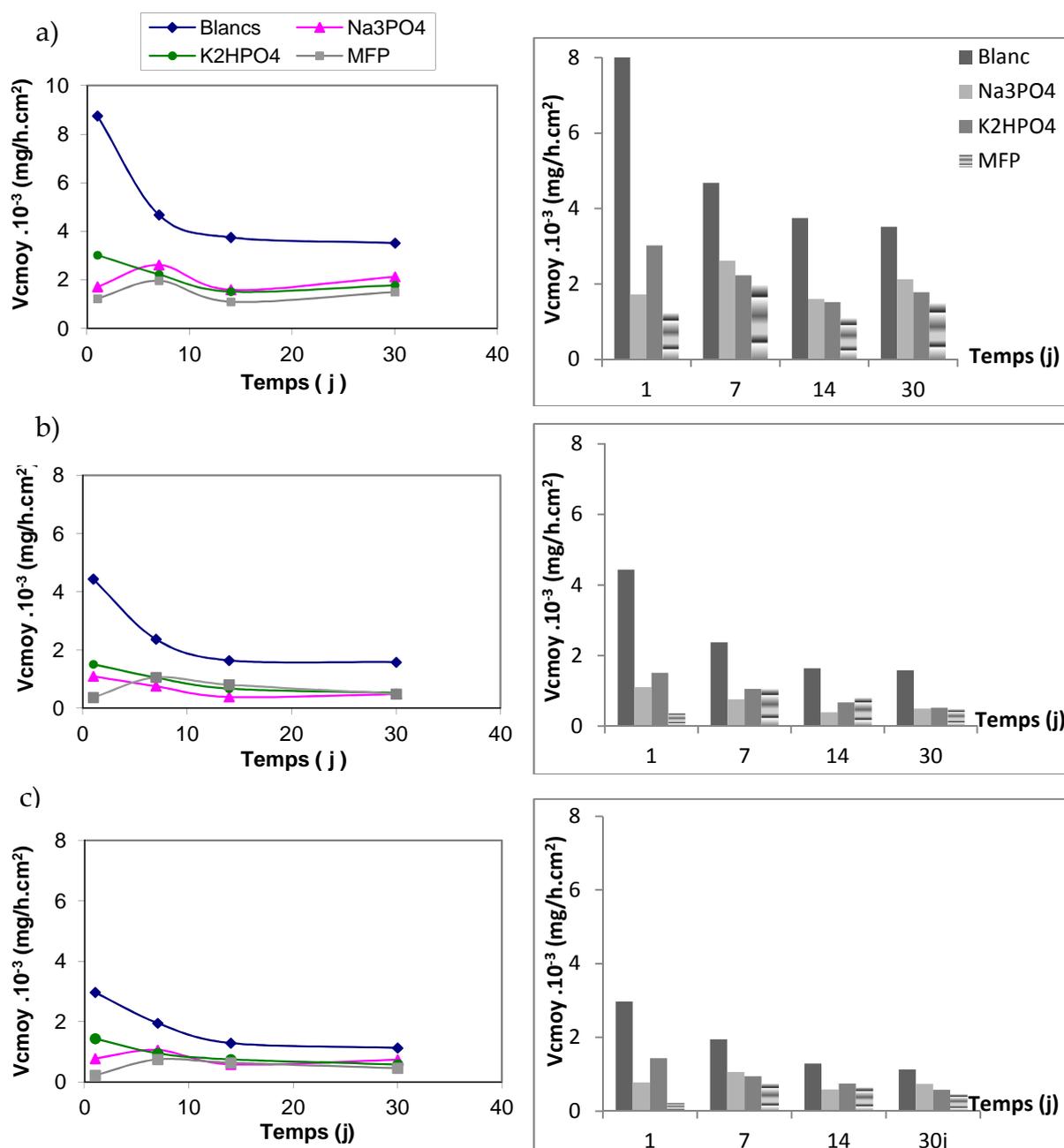
La valeur de ΔG_{ad} calculée pour le Phosphate de sodium, dans le milieu 1 qui est proche des -20 kJ/mol laisse suggérer qu'il s'agit d'un mécanisme basé sur une adsorption physique, alors que pour les deux autres milieux l'adsorption est chimique, tandis que pour le Monohydrogénophosphate de potassium l'adsorption est chimique dans les trois milieux.

Pour le troisième inhibiteur testé qui est le Monofluorophosphate de sodium, les valeurs de ΔG_{ad} calculées sont proches de -20 kJ/mol , ce qui nous amène à supposer qu'il s'agit d'une adsorption physique ou physisorption [Laa, 10(a)].

3.7 Etude de la cinétique de corrosion

3.7.1 Vitesses de corrosion

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution [Jau, 04]. Dans notre étude, la cinétique de la corrosion a été contrôlée par mesures de perte de masse d'un acier immergé dans une solution corrosive (les trois milieux d'étude avec 3% de NaCl) contenant une concentration optimale en inhibiteur (celle trouvée par perte de masse) pendant 1, 7, 14 et 30 jours tout en comparant avec un acier immergé dans des solutions en absence d'inhibiteurs. Aussi, le pH des solutions a été périodiquement relevé.



La figure 3.12 présente l'évolution des vitesses de corrosion en fonction du temps en absence et en présence des trois inhibiteurs testés dans les trois milieux d'étude, on constate que les vitesses de corrosion en présence d'inhibiteurs diminuent considérablement et commencent à se stabiliser après 20 jours. La meilleure protection pendant les premiers jours d'essais est attribué au Monofluorophosphate de sodium, (voir Fig. 3.12 b), les vitesses de corrosion pour les trois inhibiteurs ont la même allure après 30 jours ; ce qui suggère la similitude de l'effet protecteur de ces trois produits à long terme dans le milieu 2 qui simule les pores du béton. Pour les solutions à blancs, on remarque l'attaque sévère des ions chlorés ; ainsi les vitesses de corrosion arrivent à leur maximum pendant les premiers jours, ensuite, elles se stabilisent aussi après les 20j de rinçage dans la solution corrosive.

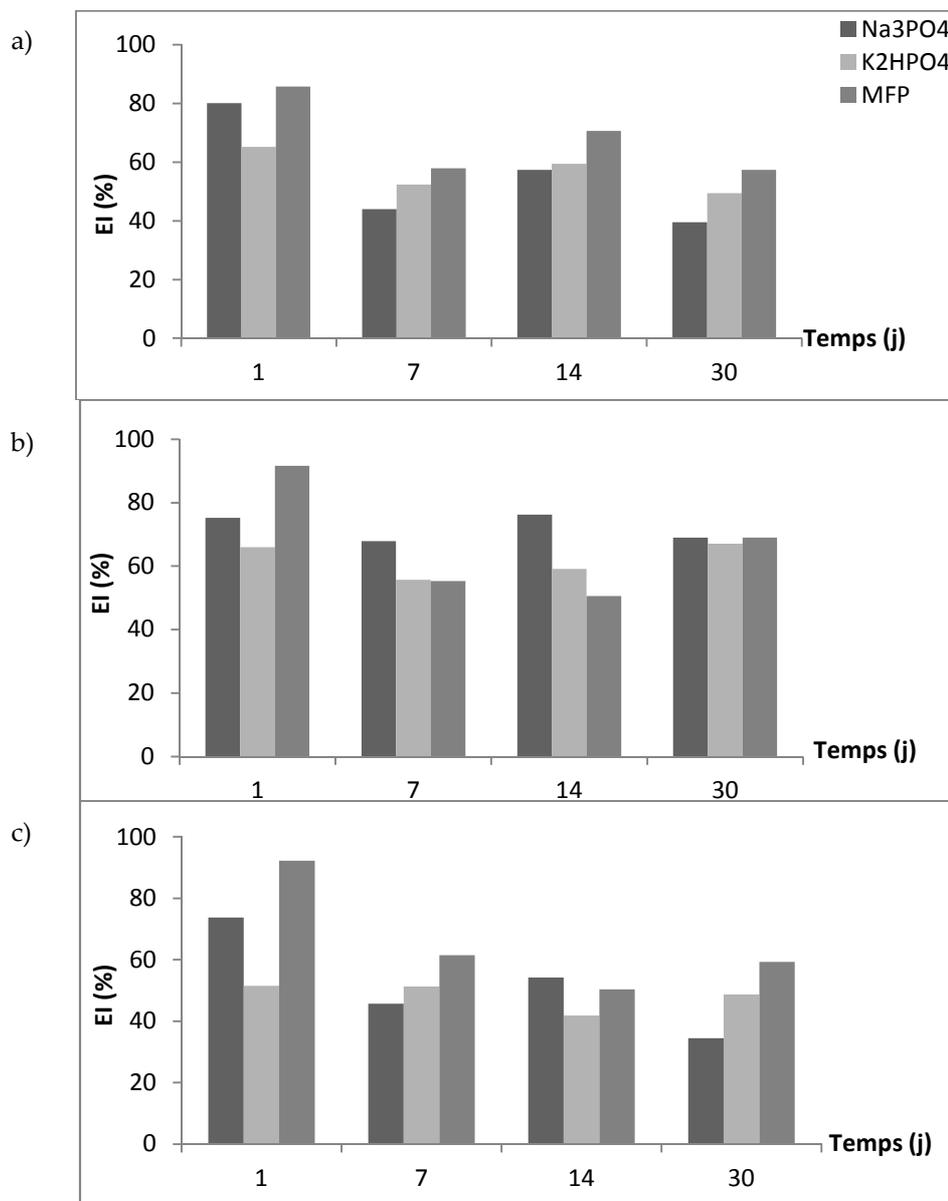


Figure 3.13: Evolution des Efficacités inhibitrices en fonction du temps Pour les trois inhibiteurs dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2 et c) Milieu 3

On constate sur la figure 3.13, que la meilleure efficacité inhibitrice (celle calculée à 30j), est attribuée au Monofluorophosphate de sodium suivi de celle du Monohydrogénophosphate de Potassium et en dernier lieu le Phosphate de sodium; bien que dans les premiers jours l'efficacité inhibitrice du Phosphate de sodium Na_3PO_4 était supérieure que celle du Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 dans les trois milieux d'étude.

3.7.2 Evolution du pH

Le pH des solutions a été relevé pour chaque test à t initial, et après 1, 7, 14 et 30 jours. La figure 3.14 présente l'évolution du pH des solutions traitées avec les trois inhibiteurs à concentration optimale dans les trois milieux d'étude.

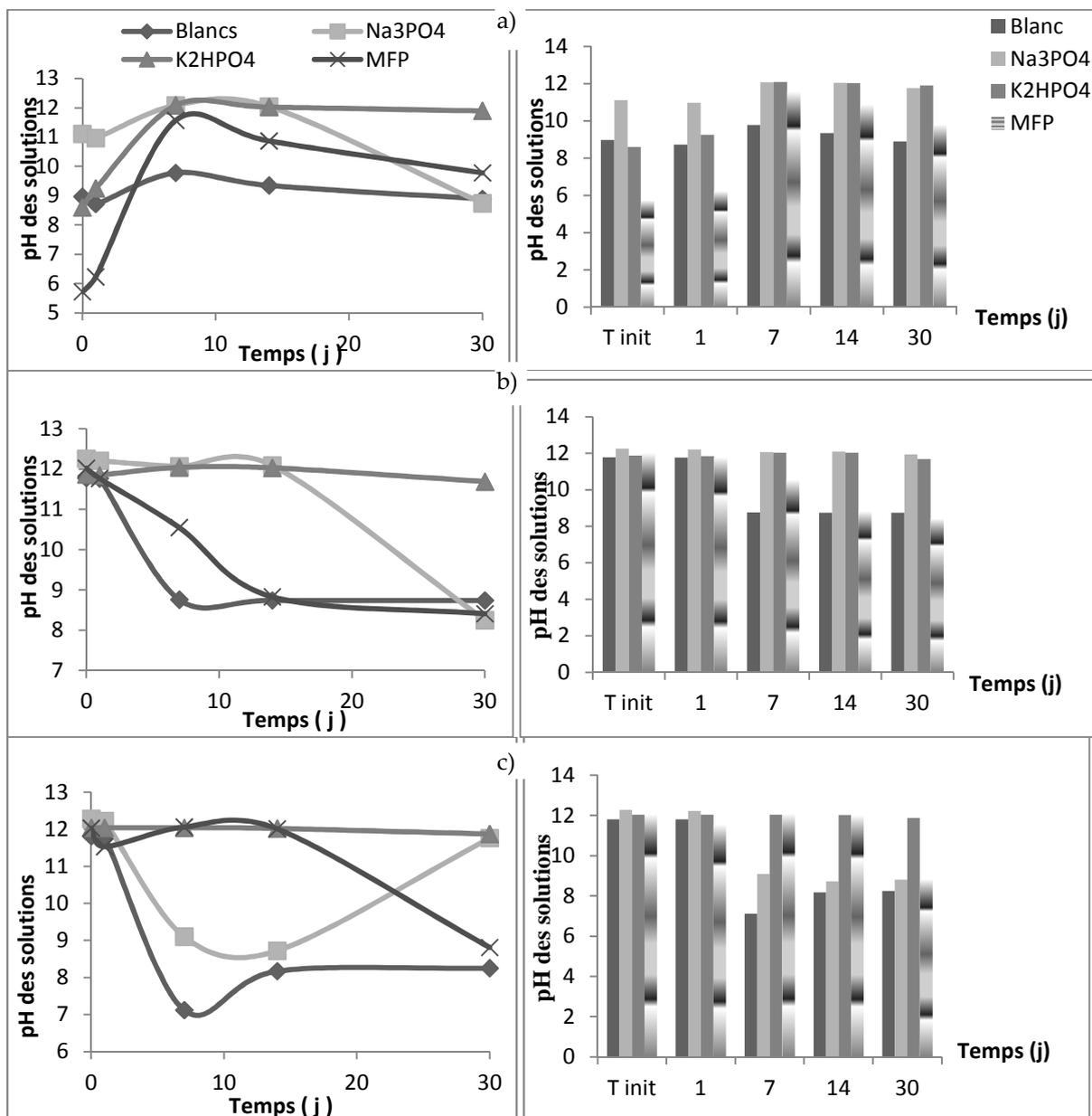


Figure 3.14 : Evolution des pH des solutions en fonction du temps pour les trois inhibiteurs dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2 et c) Milieu 3.

D'après la figure 3.14 a), on constate que le pH des solutions contenant le Na MFP ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) augmente considérablement à 7 jours de rinçage; ce qui justifie le rôle des ions PO_3^{2-} dans le changement de l'état de la solution et ainsi l'inhibition de la corrosion [Dup, 83].

On remarque aussi que le pH du phosphate de Sodium est légèrement supérieur par rapport au pH du Monohydrogénophosphate de Potassium dans les milieux 1 et 2. Par contre, dans le milieu 3, le pH du K_2HPO_4 à 30j est supérieur au pH des deux autres inhibiteurs. Cette observation rejoint les résultats obtenus par Duprat [Dup, 83], qui a analysé le rôle de l'ion K^+ dans le processus de l'inhibition.

La cinétique de la corrosion, d'après la figure 3.13 influe sur le pH des solutions. On constate dans les deux milieux alcalins étudiés que le pH à 24h diminue légèrement par rapport au pH à t initiale, ceci fait suite à la présence de produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

De plus, on remarque une augmentation du pH à C_0 (sans inhibiteur) dans les milieux 2 et 3 après addition de Na_3PO_4 et K_2HPO_4 suite à la nature basique de ces deux produits.

En effet, les résultats obtenus sur l'action de l'ion de phosphate PO_4^{3-} sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié sont en accord avec celles obtenus dans la littérature [Dup, 83 ; Dho, 03 ; Ett, 07].

L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinité du milieu (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer [Ben, 05], ils contribuent à la dissolution du fer en stabilisant les ferrihydrites et en s'adsorbant sur la goëthite ou les autres oxydes de fer II hydratés [Les, 04].

3.8 Conclusion

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice de trois produits chimiques à base de phosphate : Phosphate de Sodium, Monohydrogénophosphate de Potassium et Monofluorophosphate de sodium; a été effectuée par mesures gravimétriques se basant sur des essais de perte de masse qui s'avèrent la première approche de l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier exposé à un milieu corrosif.

Les mesures directes à la fois des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur, nous ont confirmé que le Monofluorophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) offre la meilleure protection contre la corrosion sous les conditions d'étude (température constante de 25° C et un temps de 24h pour les essais) ; son efficacité inhibitrice a dépassé les 90% dans les deux milieux synthétiques du béton.

Cet inhibiteur a fait l'objet de plusieurs recherches antérieures [Les, 04 ; Soy, 08 ; Far, 02 ; Tal, 87 ; Wan, 99], son efficacité remarquable contre la corrosion a été confirmée [Ben, 08 ; Dup, 83 ; Dho, 03] surtout lorsqu'il est utilisé dans un béton carbonaté [Alo, 96 ; Véz, 97]. Le phosphate de sodium a aussi montré des propriétés inhibitrices à concentrations plus faibles que celles du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, d'où l'intérêt de son utilisation comme inhibiteur de corrosion dans le béton. Pour le dernier inhibiteur qui est le Monohydrogénophosphate de Potassium, on remarque aussi l'effet inhibiteur surtout dans les béchers contenant le premier milieu agressif, après 24h d'exposition, dont la coloration de la solution reste transparente indiquant ainsi le pouvoir protecteur de ce produit contre la corrosion de l'acier.

Une étude cinétique par perte de masse a été réalisée afin de contrôler l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les trois milieux d'étude contaminés par les chlorures pendant une durée de 30 jours, afin de révéler la meilleure protection contre la corrosion dans le temps pour les trois produits suscités tout en relevant le pH à chaque fin de test. Les résultats de cette étude cinétique ont sélectionné $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ comme meilleur produit inhibiteur suivi du K_2HPO_4 et Na_3PO_4 .

L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs testés montre que la meilleure efficacité inhibitrice est associée au $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

Afin de valider l'hypothèse que l'action des ions phosphate basés sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. Nous avons trouvé, pour les trois inhibiteurs testés dans les trois milieux, que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les mesures gravimétriques bien qu'elles nous donnent une estimation directe sur l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices des produits testés restent à être complétées par des mesures électrochimiques qui définiront le mécanisme d'inhibition et les différents paramètres de corrosion. L'étude électrochimique fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 4
Mesures Electrochimiques
Influence de la Concentration

4.1 Introduction

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système.

Dans cette partie, des essais électrochimiques ont été réalisées pour caractériser l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs de corrosion testés dans les trois milieux d'étude déjà employés dans les mesures gravimétriques. Pour ce faire, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées pour évaluer le mécanisme de corrosion d'échantillons en acier, immergés directement dans une solution corrosive à concentrations croissantes pour chaque inhibiteur étudié.

4.2 Procédure Expérimentale

L'organigramme suivant présente la procédure expérimentale préconisée dans les mesures électrochimiques illustré par la figure 4.1.

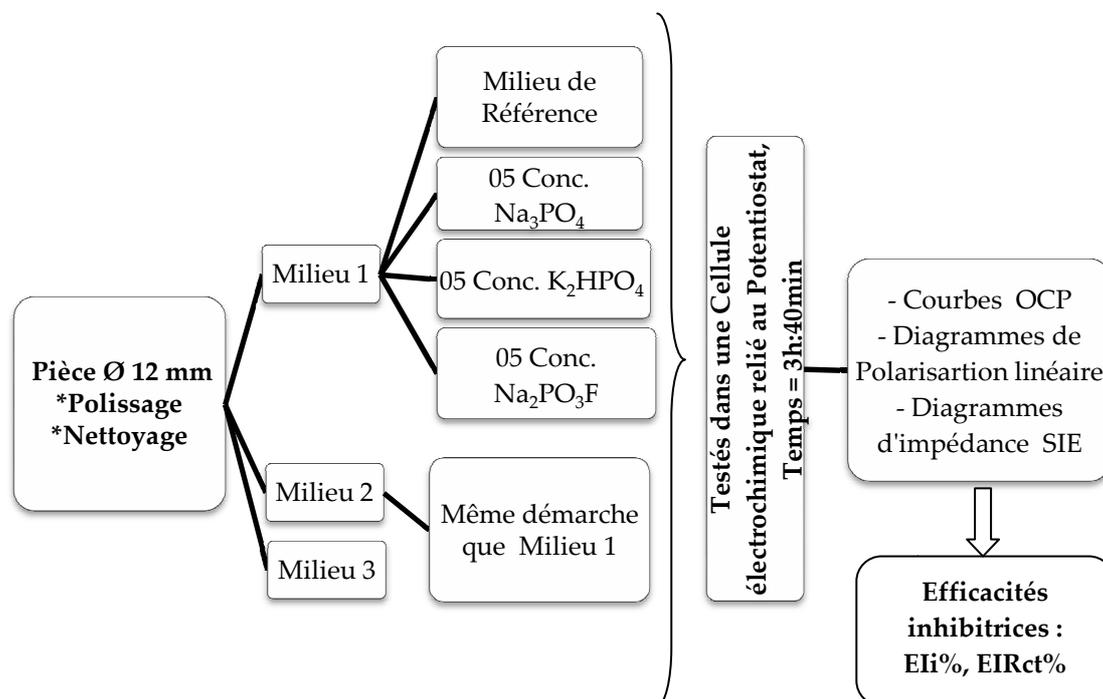


Figure 4.1 : Organigramme de la procédure expérimentale-Mesures électrochimiques-

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en pyrex de 400ml équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Une électrode de référence au calomel saturé en KCl,
- Une électrode de travail (le même acier utilisé dans les mesures gravimétriques avec un diamètre de 1,2 cm),
- Une contre électrode en platine

Cette cellule est reliée à un Potentiostat/ Galvanostat de marque VSP à deux canaux piloté par le logiciel EC- Lab. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est illustré par la figure 4.2.

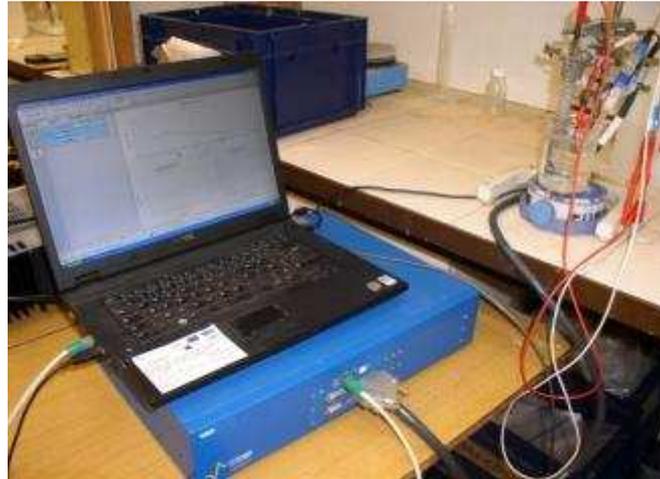


Figure 4.2: Dispositif Expérimental – Mesures électrochimiques

4.3 Etude de l'inhibition de corrosion par le Phosphate de sodium Na_3PO_4

4.3.1 Mesures du Potentiel à circuit ouvert OCP

Les tests électrochimiques ont été réalisés en mode potentiodynamique. Les valeurs du potentiel à circuit ouvert (notées E_{corr}) ont été mesurées et tracées en se référant à une électrode à calomel saturée, une contre électrode en platine et une électrode de travail de surface $S=1,13 \text{ cm}^2$ (fig. 4.3). Tous les tests ont été réalisés après 3h d'immersion dans la solution électrolytique corrosive [Ale, 11]. Le polissage de la surface de l'acier a été assuré avant chaque test.

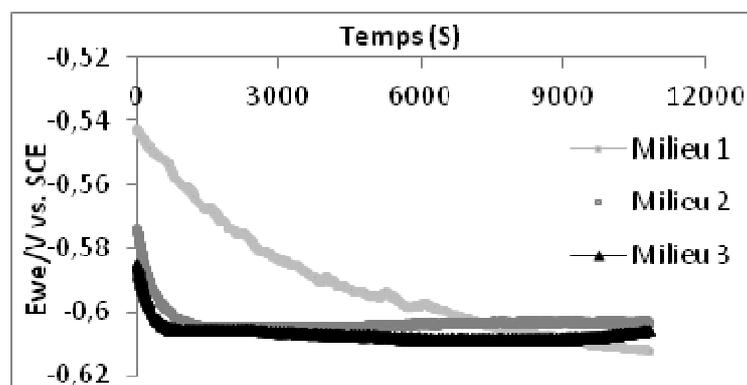


Figure 4.3: Diagrammes OCP pour l'acier immergé dans les trois milieux sans inhibiteurs

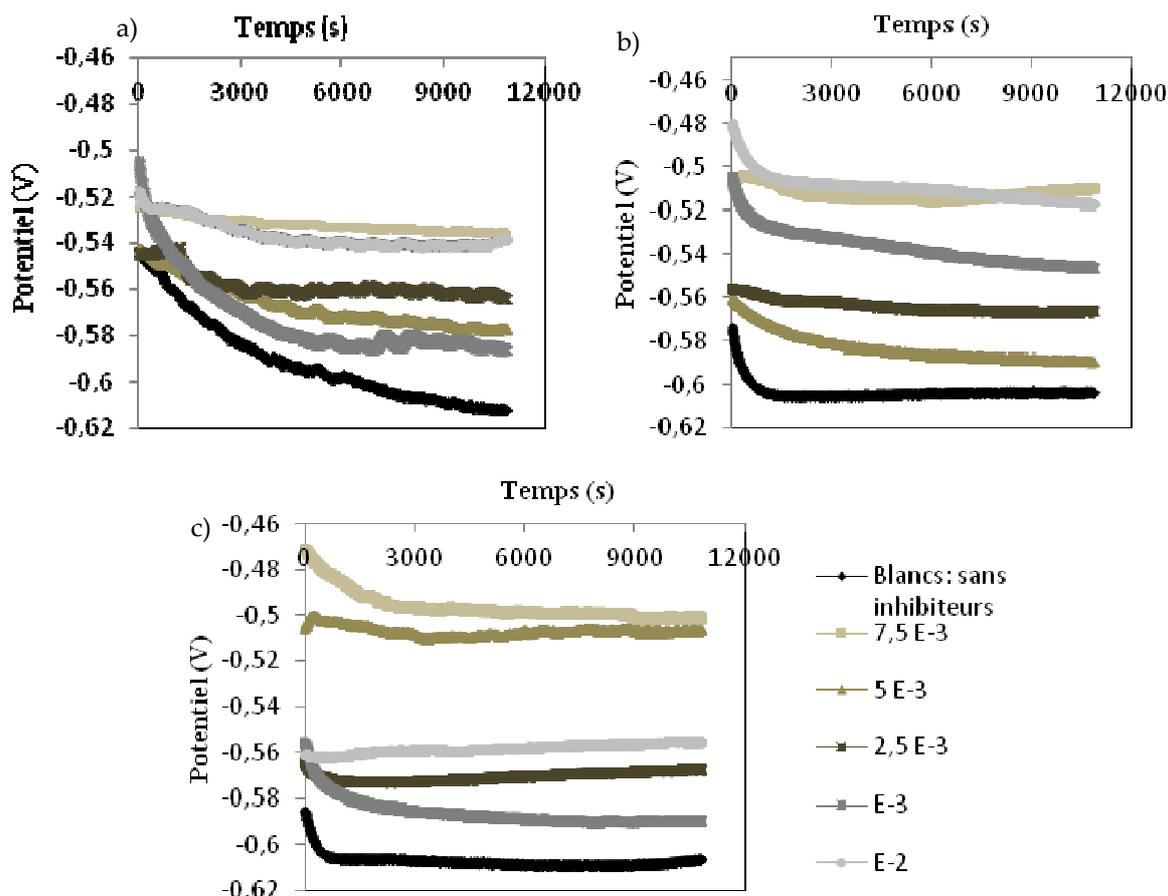


Figure 4.4: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Na_3PO_4 a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Les diagrammes de potentiel à circuit ouvert OCP en fonction des concentrations croissantes du premier inhibiteur testé, le Phosphate de sodium présentés dans la figure 4.4, indiquent une diminution du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques pour les concentrations choisies jusqu'à atteindre respectivement une valeur stable de -520, -500 et -482 mV dans les trois milieux d'étude pour une même concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Cependant, on remarque quelques fluctuations indiquant le déclenchement du processus de corrosion [Jam, 03]; c'est le cas des inhibiteurs qui agissent par chimisorption, ce qui a été déjà démontré dans le chapitre précédent lors du calcul des isothermes d'adsorption (Chap. 3.6).

4.3.2 Courbes de Polarisation linéaire

Les courbes de polarisation intensité – potentiel de l'interface métal/solution ($\log(I) = f(E)$) sont obtenues en mode potentiodynamique; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec un taux de balayage de 0,1 mV/s allant de -100 jusqu'à 1000 mV/s.

L'efficacité inhibitrice est exprimée par la formule suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_{0corr} - I_{corr}}{I_{0corr}} \cdot 100 \quad \text{Eq (1.16) (Chapitre1)}$$

Où I_{corr} et I_{ocorr} désignent respectivement les densités de courant de corrosion en présence et en absence d'inhibiteurs.

La figure 4.5 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques des échantillons en acier immergés dans les trois milieux d'étude, contaminés par les chlorures à 3% de NaCl en absence d'inhibiteur.

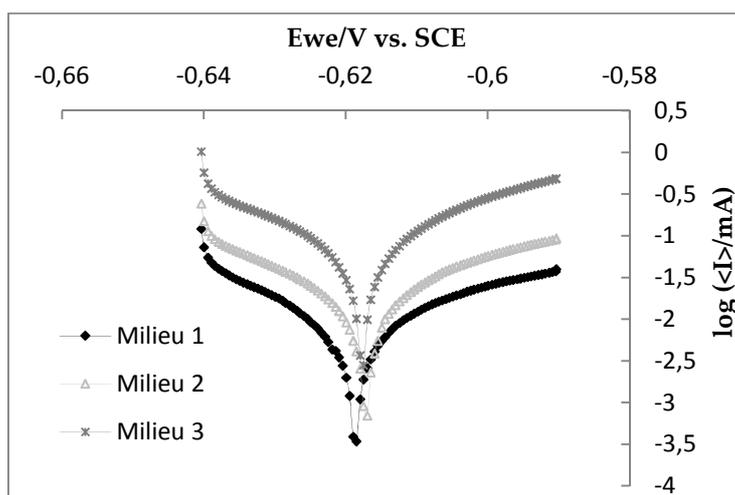


Figure 4.5: Courbes de Polarisation linéaire dans les trois milieux en absence d'inhibiteurs

Les paramètres électrochimiques relevés de la figure 4.4, sont consignés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les trois milieux sans présence d'inhibiteurs (essai à blanc).

Milieux Blancs	E_{ocp} (mV)	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	Corrr (mmpy)
Milieu 1	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151
Milieu 2	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058
Milieu 3	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048

A partir des résultats obtenus (Fig. 4.4), on constate une diminution des courants anodiques et cathodiques dans le milieu simulant les pores du béton (milieu 2) suite à l'alcalinité de la solution et par conséquent la présence d'un film passif autour de l'acier [Dho, 03]. Cette diminution est d'autant plus importante dans le milieu 3 qui représente le milieu synthétique du béton suite à la présence d'une quantité importante d'hydroxydes de calcium et des éléments alcalins comme le sodium et le potassium qui offrent au béton une alcalinité élevée avec un pH de 12 à 13 [Vir, 98].

La figure 4.6 illustre les courbes de polarisation linéaire à différentes concentrations en inhibiteurs dans les trois milieux d'étude.

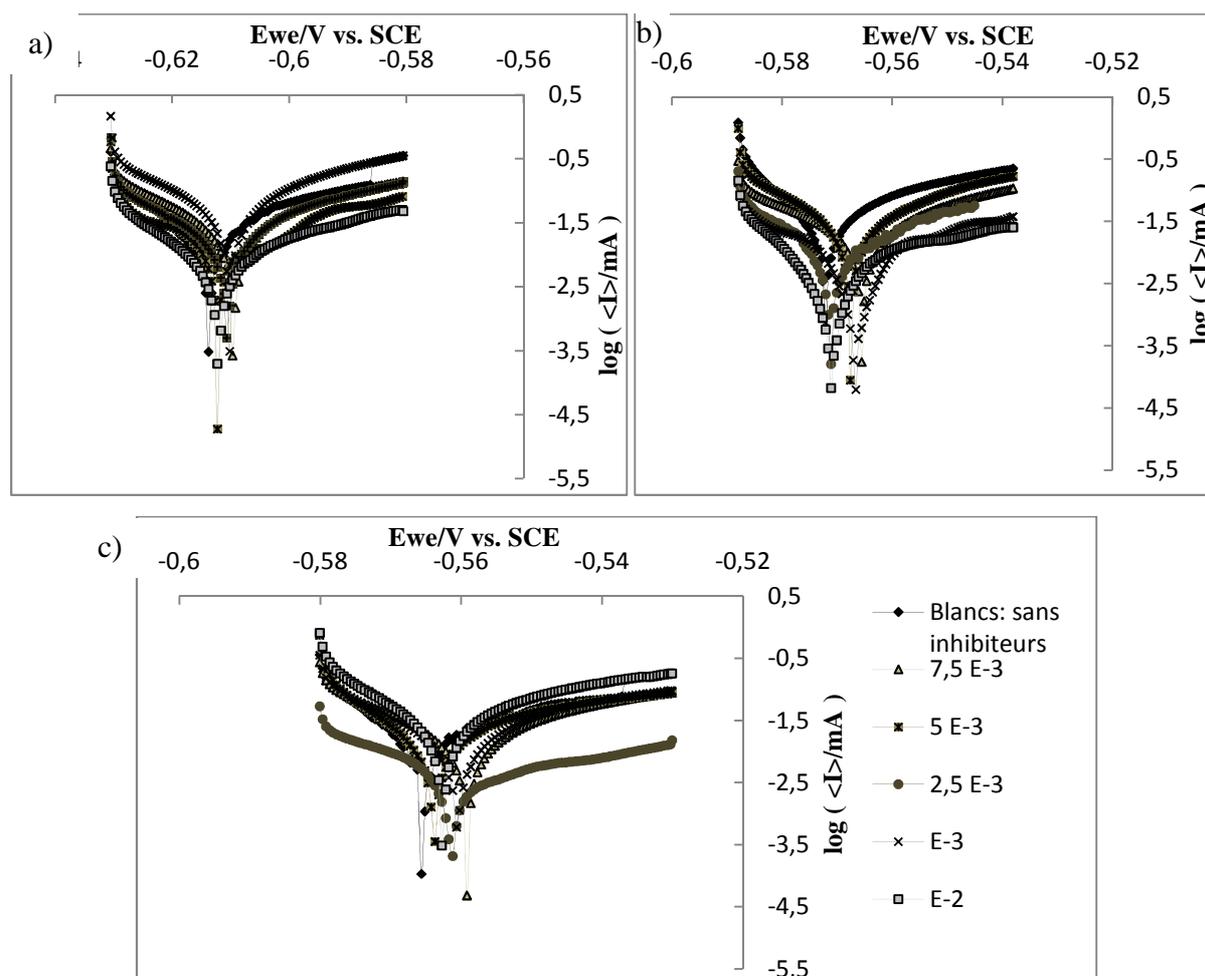


Figure 4.6: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

D'après la figure 4.6, on constate dans les trois milieux que le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus positives pour une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Na_3PO_4 qui s'avère la concentration optimale en inhibiteur. Ces résultats seront confirmés par les paramètres électrochimiques relatifs à chaque concentration. On remarque en outre, que pour des concentrations supérieures, l'effet de l'inhibiteur devient inverse ; il tend vers l'accélération du processus de corrosion. Ce qui concorde effectivement avec plusieurs travaux dans la littérature, où l'addition de concentrations croissantes donne un résultat inverse par rapport à l'inhibition de la corrosion [Ham, 00].

Nous consignons sur le tableau 4.2, les paramètres électrochimiques relevés de la figure 4.6.

Tableau 4.2: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence de Na_3PO_4 .

Concentrations. 10^{-3} (mol/l)	E _{ocp} (mV)	E _{cor} (mV)	I _{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	Corrr (mmpy)	EI _{corr} (%)
<i>Milieu 1</i>							
0	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
1	-585	-585,818	4,88	11,4	16,7	0,096	60,30
2,5	-564	-568,92	3,80	13,5	11,2	0,093	69,09
5	-578	-578,78	2,63	3,9	12,7	0,051	78,61
7,5	-520	-539,822	2,25	7,3	8	0,072	81,70
10	-607	-611,357	2,43	8,7	18,3	0,079	80,23
<i>Milieu 2</i>							
0	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
1	-547	-551,298	3,29	7,1	7,4	0,041	48,75
2,5	-484	-481,065	3,13	12,4	14,8	0,031	51,24
5	-525	-530,37	2,66	8,8	10,5	0,025	58,56
7,5	-500	-517,814	1,40	5,1	5	0,036	78,19
10	-576	-572,54	2,48	8	11	0,038	61,37
<i>Milieu 3</i>							
0	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
1	-544	-544,98	2,25	9,1	6,8	0,025	47,93
2,5	-501	-506,894	1,92	14,2	15,5	0,026	55,56
5	-482	-618	1,51	6,6	10,9	0,07	65,05
7,5	-567,4	-510,175	1,06	4,4	5,1	0,028	75,47
10	-578	-588,21	1,64	8,7	18,3	0,059	62,04

Les paramètres électrochimiques déduits à travers les courbes de polarisation sont illustrés dans Tableau 4.2, à travers lequel, on constate que le courant de corrosion diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur confirmant ainsi un pouvoir protecteur du produit testé.

On détecte d'autre part, qu'à une certaine concentration de Na_3PO_4 qui est dans ce cas la concentration optimale d'une valeur de $7,5 \cdot 10^{-3}$, une augmentation du potentiel dans le sens positif justifiant une protection anodique contre la corrosion. Le phosphate de sodium possède de véritables propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans les trois milieux d'étude.

On remarque que le courant de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration de l'inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 81,5%, 78% et 75,5% dans les milieux 1, 2 et 3 respectivement. D'autre part, on remarque

que les résultats ayant trait aux mesures gravimétriques et ceux relatifs aux mesures électrochimiques sont en bon accord.

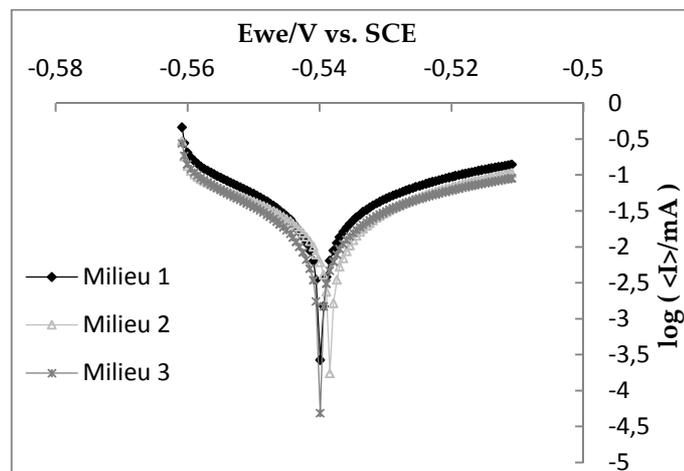


Figure 4.7: Courbes de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les trois milieux à Concentration optimale en inhibiteur.

Les différents paramètres électrochimiques déterminés des courbes de polarisation linéaire de l'acier immergé directement dans des solutions qui contiennent la concentration optimale en inhibiteur : Na_3PO_4 (figure 4.7), sont recueillis dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à Concentration optimale en inhibiteur.

Milieux (Cop. en Inhibiteur)	Eocp (mV)	Ecor (mV)	Icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	Corrr (mmpy)
Milieu 1	-553,5	-539,822	2,25	7,3	8	0,072
Milieu 2	-566	-567,814	1,40	5,1	5	0,036
Milieu 3	-567,4	-570,175	1,06	4,4	5,1	0,028

La figure 4.7 représente les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier immergé dans une concentration optimale de Na_3PO_4 égale à $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, déterminée par mesures gravimétriques et électrochimiques dans les trois milieux d'étude. On constate une légère augmentation du potentiel de corrosion de -553,5 mV dans le Milieu 1 qui simule le milieu marin par rapport au Milieu 3 (-567,4 mV) qui est un milieu synthétique du béton, ceci est dû à l'alcalinité des milieux 2 et 3 dont le pH varie entre 12 et 13 [Gho, 09]. Toutefois, la présence d'ions agressifs à un taux très élevé (dans notre cas : les chlorures), déclenche le processus de corrosion. La surface des échantillons en acier devient sensible aux chlorures même dans les milieux alcalins simulant la solution interstitielle du béton [Ett, 07].

Pour les densités de courant et taux de corrosion, on remarque clairement que dans le Milieu 3, ces paramètres sont plus faibles indiquant la protection des armatures contre la corrosion.

4.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique : diagrammes de Niquist, Spectres d'impédance de Bode et angles de phase ont été tracés pour les différents milieux à potentiel de corrosion en imposant une variation de fréquence entre 100 kHz et 0,05 Hz avec une tension sinusoïdale d'amplitude 10 mV.

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition [Leb, 05]; l'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$EI_{R_{ct}}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (2.5) (Chapitre 2)}$$

Où R_{ct} et R_{ct0} représentent respectivement les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteurs.

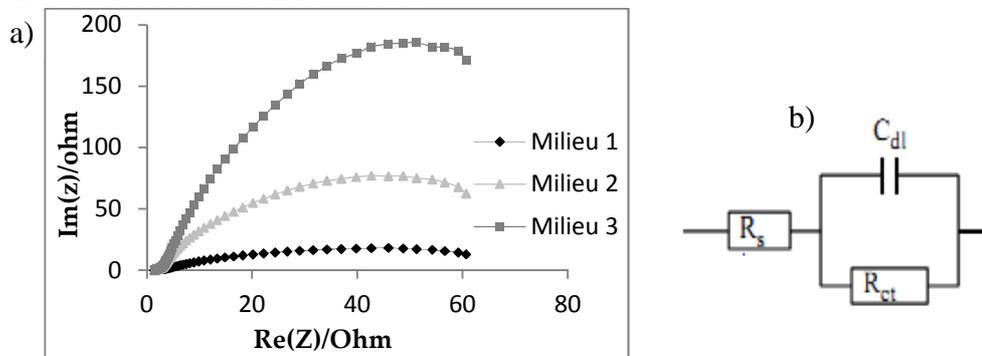


Figure 4.8: a) Diagramme de Niquist impédance, b) circuit équivalent pour des solutions corrosives en absence d'inhibiteurs.

Les diagrammes de Niquist présentés dans la figure 4.8.a, se présentent sous forme d'arcs. Le diamètre dans le milieu 3 est le plus important, indiquant une protection contre la corrosion due à l'alcalinité élevée de ce milieu [Dho, 06]. Pour le diagramme d'impédance obtenu en milieu 1, le demi cercle apparaît aplati, c'est dû à l'attaque sévère de la surface de l'acier [Laf, 05(a)], les produits de corrosion apparaissent sur toute la surface.

Le circuit équivalent utilisé pour ce système (Fig. 4.8.b) est sous forme de : $R_1 + C_1/R_2$; Où :

R_1 : Résistance de l'électrolyte (R_s),

C_1 : Capacité double couche du film (C_{dl})

R_2 : Résistance de transfert de charge (R_{ct})

Les paramètres électrochimiques tirés de la figure 4.8.a, sont présentés dans tableau 4.4.

Tableau 4.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude sans ajouts d'inhibiteurs (essais à Blancs).

Milieux	R_s (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	C_{dl} (F)
Milieu 1	103,8	107	0,067
Milieu 2	121,1	121,3	0,062
Milieu 3	131,9	131,2	0,061

D'après les résultats consignés sur le tableau 4.4, on constate que la résistance de transfert de charge est élevée dans les milieux 2 et 3 indiquant ainsi une protection contre la corrosion due à la présence du film passif; tandis que les valeurs de C_{dl} diminuent indiquant ainsi un état de passivation.

La figure 4.9 regroupe les diagrammes de Niquist impédance pour les différentes concentrations étudiées de Na_3PO_4 dans les trois milieux.

La résistance de transfert de charge demeure un paramètre clé pour définir l'efficacité inhibitrice du produit testé. On constate d'après la figure 4.9, que cette résistance est la plus grande pour la concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; c'est donc la concentration optimale. Par ailleurs, la capacité double couche du film diminue en fonction de l'augmentation de la résistance de transfert de charge [Ben, 07]; ce phénomène est dû essentiellement à la diminution de la constante diélectrique locale et l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique suggérant ainsi que les molécules de l'inhibiteur agissent par adsorption sur l'interface métal/solution.

La résistance faradique R_f , qui représente la réponse du système lorsque la fréquence de perturbation est plus basse que la concentration en surface [Ett, 07], augmente légèrement du même ordre que R_{ct} , cette résistance est associée à la stabilité du film formé en présence d'inhibiteur [Ett, 07].

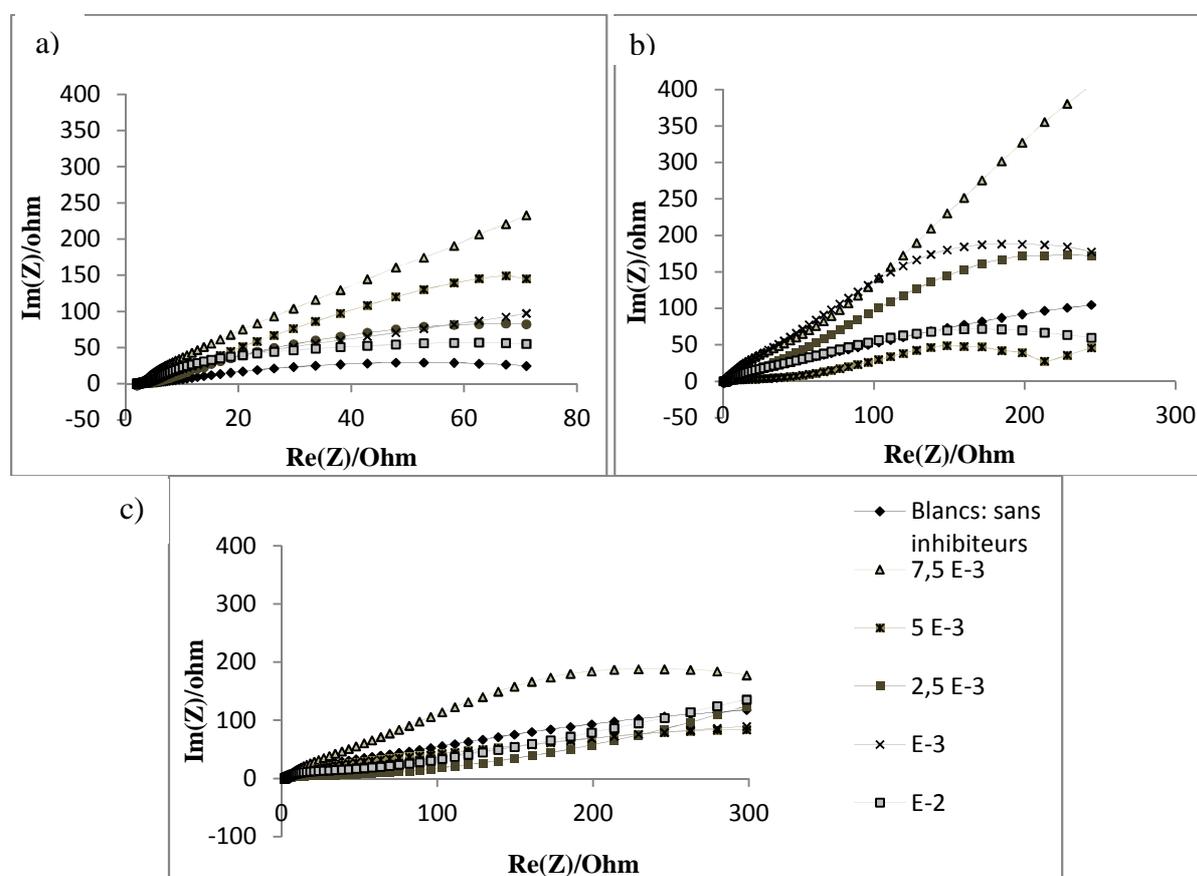


Figure 4.9: Diagrammes de Niquist impédance pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Les circuits électriques équivalents représentant l'état du système (figure 4.10) sont sous la forme suivante : $R_s + C_{dl}/R_{ct}/C_f/R_f + Q$;

Où :

R_s : Résistance de l'électrolyte (R_s),

C_{dl} : Capacité double couche du film (C_{dl})

R_{ct} : Résistance de transfert de charge (R_{ct})

C_f : Capacité Faradique

R_f : Résistance Faradique

Q : CPE (constante d'élément de phase)

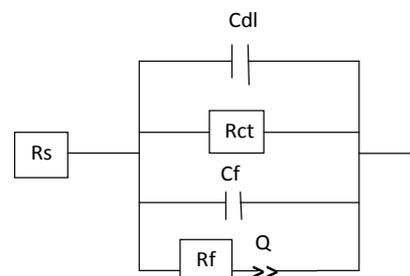


Figure 4.10: Circuit électrique

équivalent

Tableau 4.5: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de Na_3PO_4 .

Conc. 10^{-3} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_f ($F.cm^{-2}$)	Q ($F.s^{-1}$)	EI_{Rc} (%)
Blanc M 1	103,8	107	0,067	/	/	/	/
1	298,5	268,7	0,059	25,65	0,0089	0,012	60,19
2,5	303,8	308,5	0,041	28,1	0,0076	0,02	65,31
5	256,3	355,4	0,045	41,4	0,029	0,020	69,90
7,5	294,3	395,2	0,033	32,44	0,013	0,01	72,95
10	285,6	285,4	0,038	11,71	0,055	0,007	62,51
Blanc M 2	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/
1	265,7	265,9	0,058	4,87	0,0041	0,0048	54,38
2,5	274,5	274,8	0,048	5,28	0,037	0,0053	55,85
5	288,6	291,8	0,044	5,484	0,0018	0,0092	58,43
7,5	356,7	356,5	0,035	6,66	0,0027	0,0064	65,97
10	325,6	327,5	0,037	5,83	0,0055	0,0075	62,96
Blanc M 3	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/
1	366,3	366,9	0,058	0,299	0,0056	0,0036	64,24
2,5	358,7	358,9	0,052	32,44	0,0014	0,0016	63,44
5	374,3	356,8	0,05	4,214	0,003	0,001	63,23
7,5	488,4	487,8	0,032	20,2	0,0033	0,0072	73,10
10	423,4	451,7	0,037	2,92	0,0029	0,011	70,95

4.3.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase

La figure 4.11, regroupe les diagrammes de Bode impédance et angle de phase à différentes concentrations en inhibiteurs dans les trois milieux d'étude.

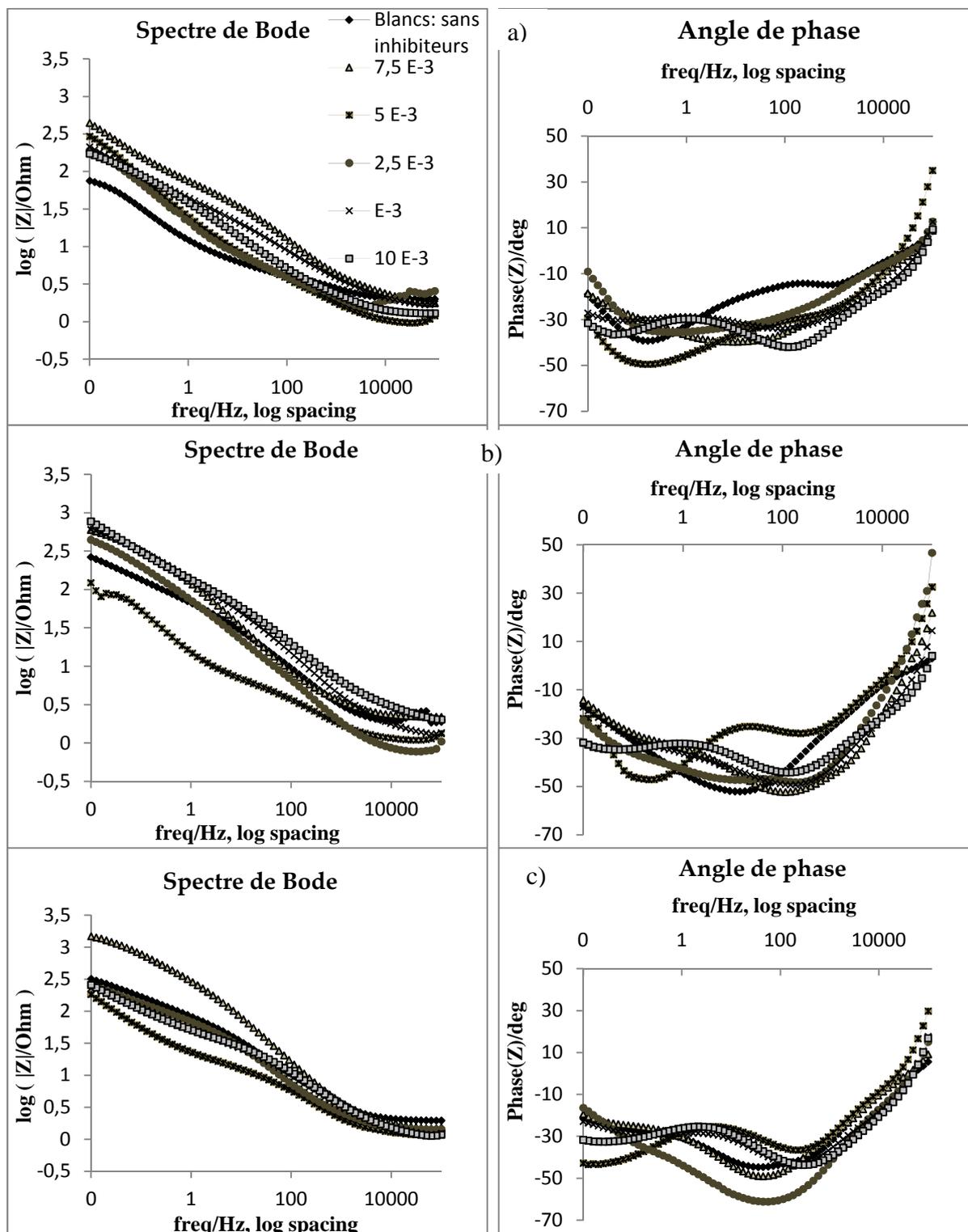


Figure 4.11: Courbes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du Na_3PO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

On constate à travers les diagrammes de Bode, la présence de deux boucles définissant ainsi deux temps distincts superposés qui peuvent être décrits par le circuit équivalent déjà présenté [Jam, 05]. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle [Sri, 08].

4.3.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant Na_3PO_4 à Cop

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée à l'aide d'un microscope de marque « Hitachi TM-1000 » équipé d'un analyseur EDX; sur des échantillons en acier de diamètre 2,7 cm immergé dans des solutions à concentrations optimales pour chaque inhibiteur pendant 7 jours dans les trois milieux d'étude, et ceci afin d'identifier la nature des produits précipités et la morphologie du film formé autour de l'acier tout en comparant avec des aciers immergés dans les trois milieux sans addition d'inhibiteurs.

Les figures 4.12 et 4.13 présentent l'état des aciers préalablement immergés dans des solutions à concentration optimale en Na_3PO_4 pendant 7j, tout en comparant avec les aciers rincés dans des solutions à Blancs.

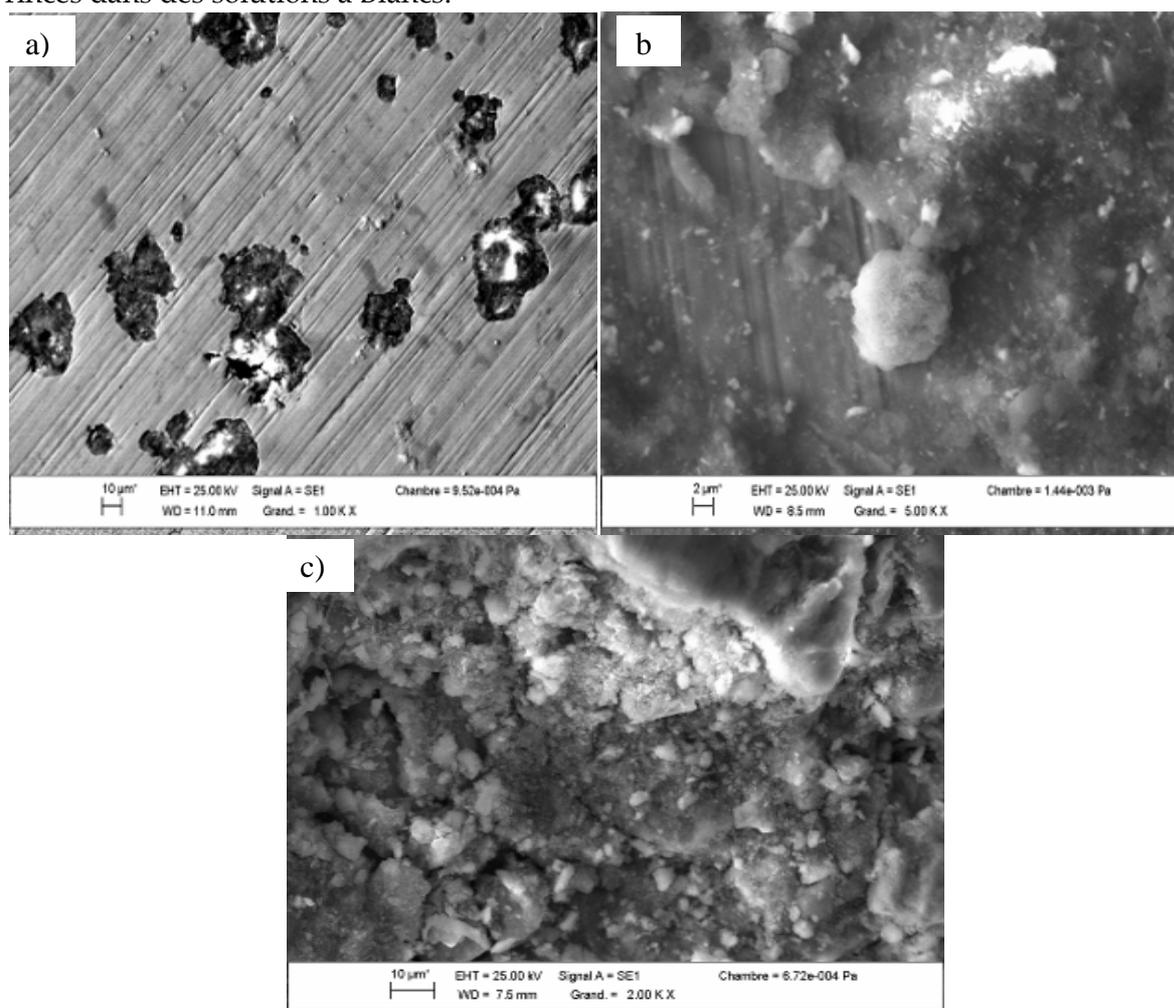


Figure.4.12: MEB de l'acier rincé dans des solutions en absence d'inhibiteur pendant 7j dans:
a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

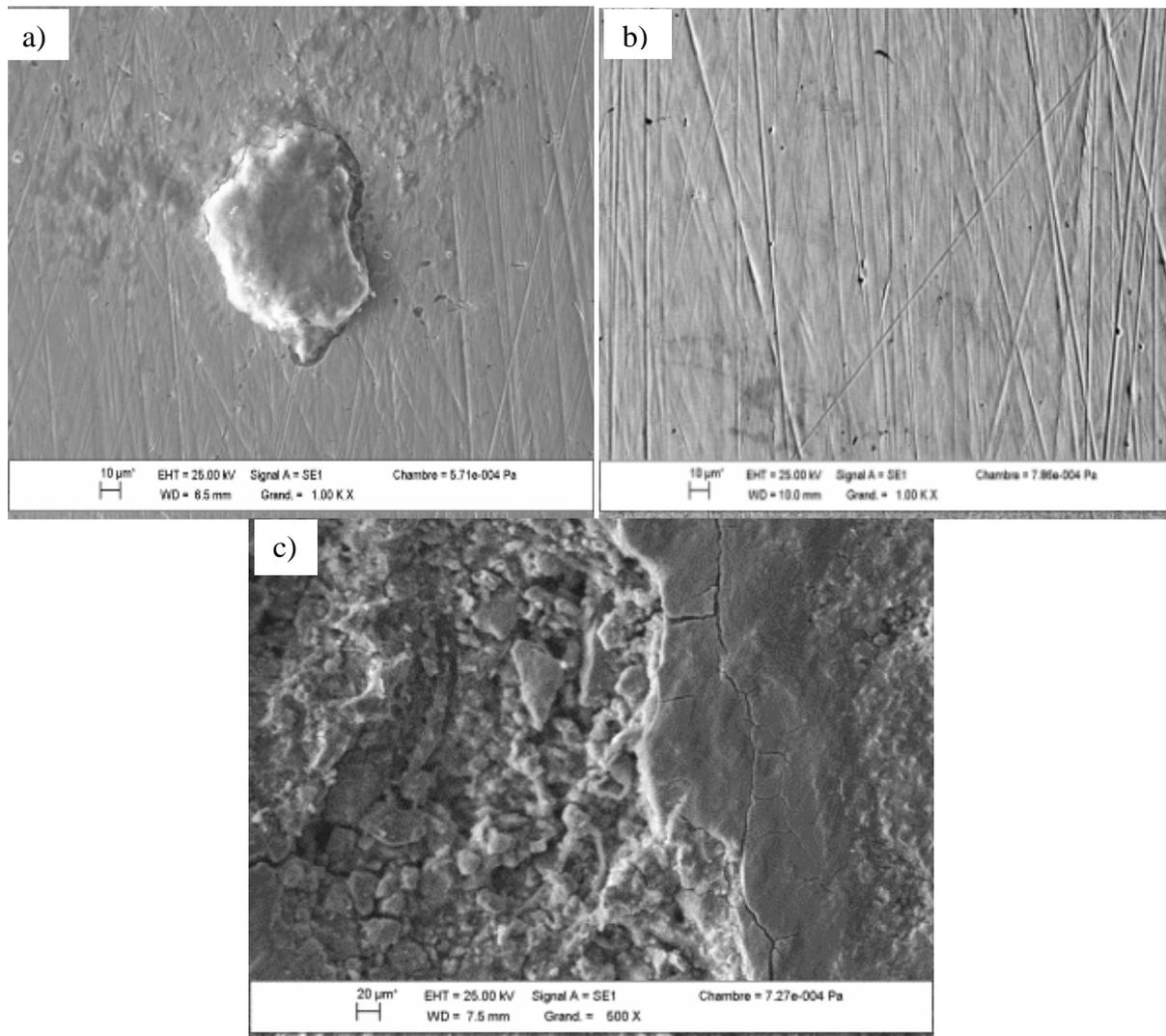


Figure. 4.13: MEB de l'acier immergé dans Na_3PO_4 Cop dans :
 a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

A travers l'analyse de la surface du métal exposé aux trois milieux d'étude en absence et en présence d'une concentration optimale en inhibiteur, les résultats suivants ont été tirés :

- Sur les échantillons immergés dans une solution corrosive en absence d'inhibiteurs (Fig. 4.12.a), la surface était en corrosion libre. L'examen optique de la surface de l'acier confirme la présence de points de corrosion semblables à des piqûres superficielles; la couche d'oxyde développée sur la surface de l'acier n'est pas homogène présentant un dépôt filamenteux. Ces pièces ont été corrodées de façon concluante.
- L'existence de couches de rouille et produits de corrosion sur la surface du métal ainsi qu'un arrachement de particules du métal est du à la corrosion dans les échantillons sans inhibiteurs.

- L'absence de traces de la corrosion sur la surface des échantillons en présence d'inhibiteurs en Milieu 2 et Milieu 3 (Fig. 4.13.b). Un dépôt d'hydroxydes est détecté en surface (Fig. 4.13 c).
- On constate aussi, la présence d'une fine couche protectrice de produits blancs à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium (Fig. 4.13.a).
- Sur la figure 4.12 b) et c), la couche du film formée est compacte, bien cristallisée et recouvre complètement la surface de l'acier sous forme d'un ensemble de fleurs, la structure est en quelques petites zones caractérisées par des nodules et des roses des sables de formes lamellaires. Les nodules sont uniformément mélangés avec les roses de sable. On constate également la présence de nombreux pores formés par les bulles de dihydrogène libérés lors de l'immersion [Els, 11].
- Les produits de corrosion et de phosphate composés ont une tendance à se mélanger, de telle sorte à créer une forte adhérence du film déposé.
- Présence aussi de parties grattées dues au polissage des pièces surtout dans le cas d'addition d'inhibiteurs. Le phénomène précité indique que le Na_3PO_4 fournit une protection contre la corrosion ce qui confirme ainsi les résultats obtenus par analyses gravimétriques et électrochimiques (Chap. 3 et Chap. 4).
- Le phosphate de sodium a démontré une résistance à la corrosion de l'acier dans les deux solutions simulant les pores du béton; par l'examen de la surface de l'acier, cette dernière n'est pas corrodée.

Les tests MEB ont mis en évidence l'existence de couches d'apatites sur la surface du métal rincé préalablement dans une solution à concentration optimale en phosphate de sodium, qui met en évidence la formation d'un film protecteur autour de la surface du métal, bien que cette couche n'est pas forcément uniforme, elle est localisé dans des parties de cette surface.

4.4 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par K_2HPO_4 .

4.4.1 Courbes de stabilisation OCP

Figure 4.14, représentent les courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Monohydrogénophosphate de potassium ' K_2HPO_4 ' dans les trois milieux d'étude.

On remarque une diminution des potentiel E_{ocp} vers des valeurs anodiques dans les trois milieux d'étude pour les différentes concentrations étudiés jusqu'à atteindre une valeur stable de -540, -510 et -539 mV dans les trois milieux respectivement pour les concentrations de 10^{-3} , $0,25 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ qui sont des concentrations optimales. Toutefois, on remarque quelques fluctuations indiquant le début de la corrosion.

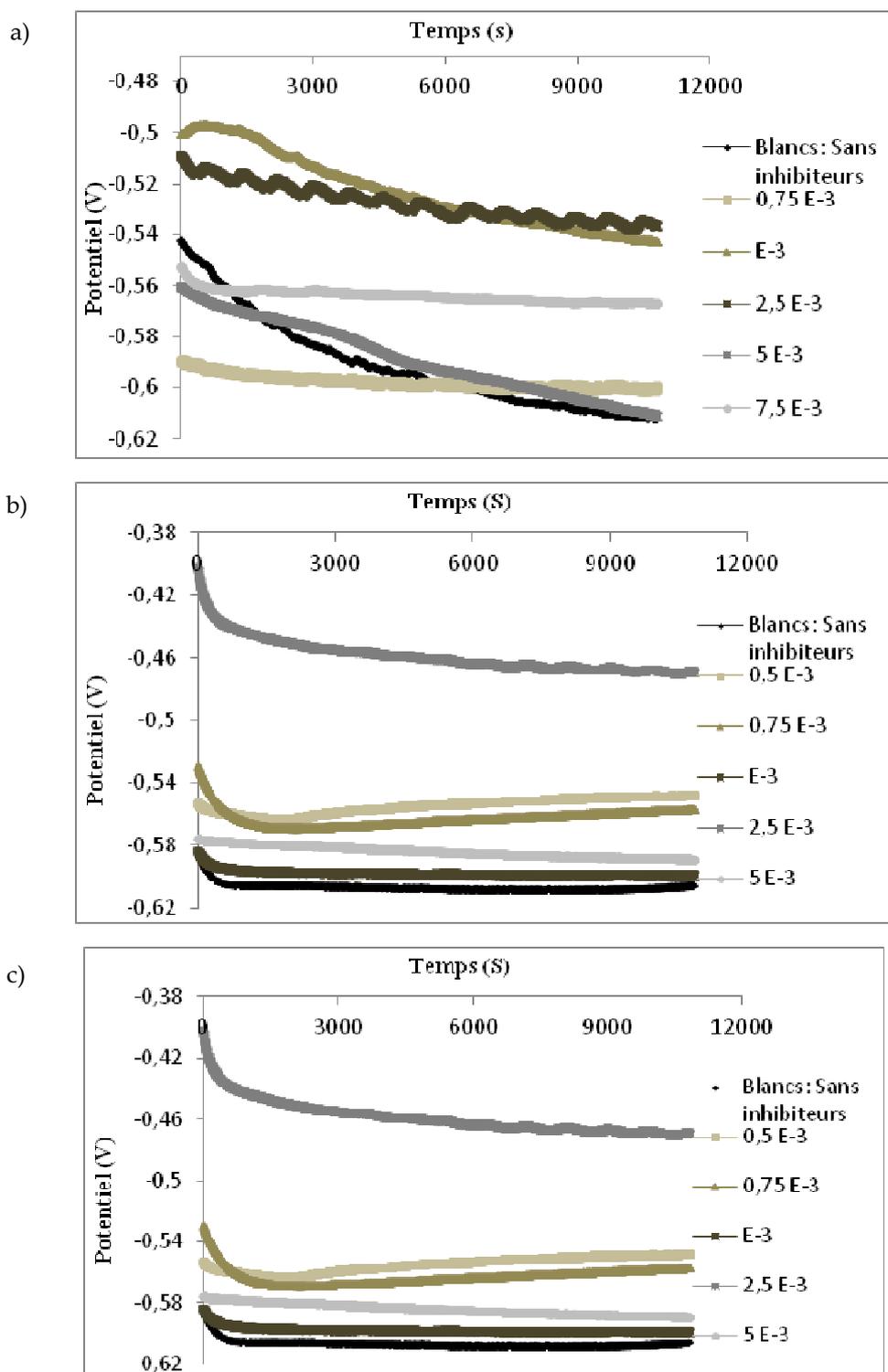


Figure 4.14: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du K_2HPO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

A comparer avec les solutions à Blancs (en absence d'inhibiteurs); on constate d'après la figure 4.14 que pour les différentes concentrations ajoutées en inhibiteur, le potentiel est inférieur à celui de référence; indiquant par conséquent une protection contre la corrosion [Son, 06].

4.4.2 Courbes de polarisation linéaire

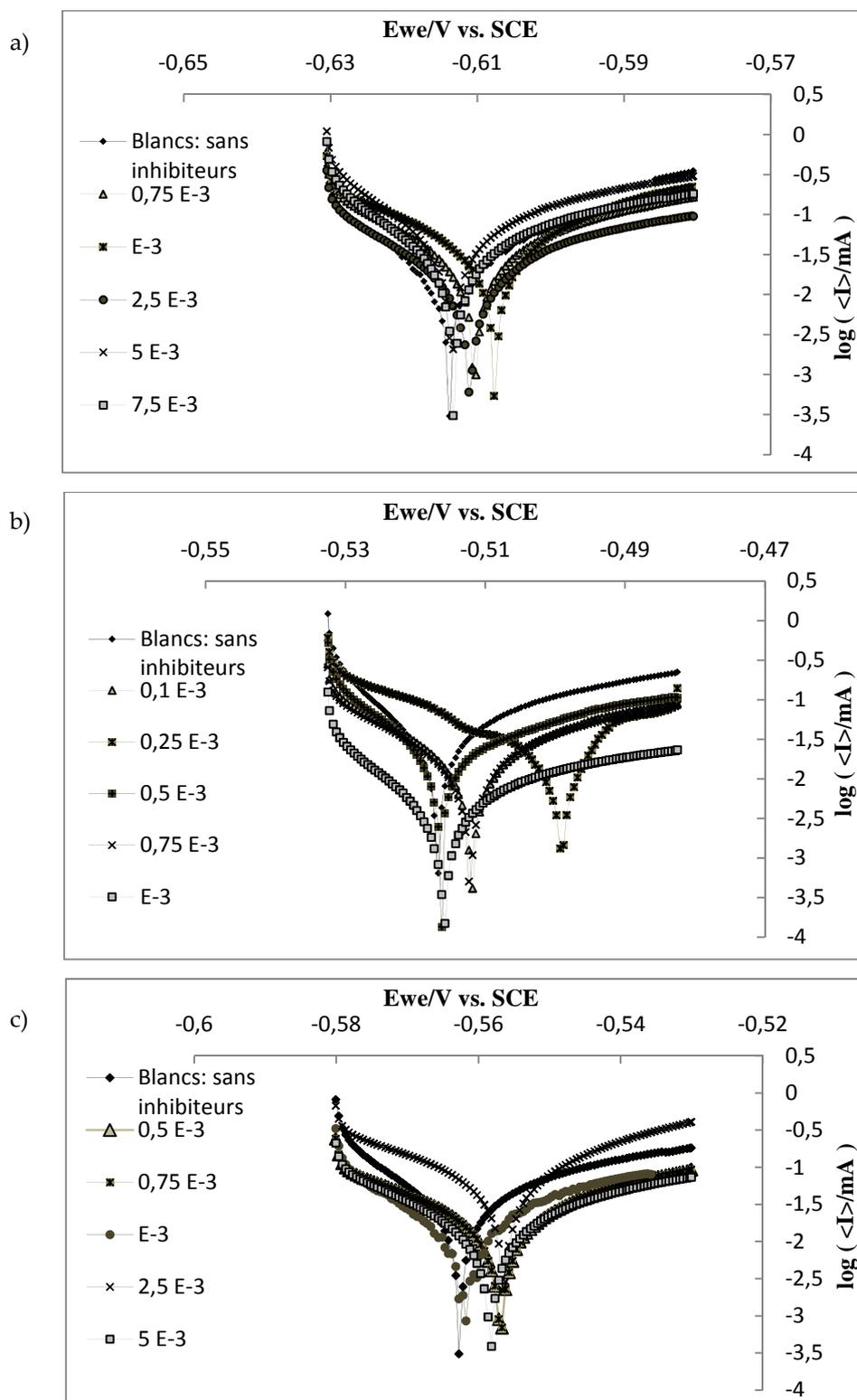


Figure 4.15: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du K_2HPO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

La figure 4.15 illustre les diagrammes de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes concentrations de K_2HPO_4 . On constate que l'addition du

K_2HPO_4 modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques; le suivi de Ecor montre qu'il tend vers des valeurs élevées pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol/l dans le Milieu 1. En revanche, dans le Milieu 2, le potentiel de corrosion mesuré, suggère une accélération du phénomène de corrosion pour des concentrations supérieures à $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l ; ce qui a été justifié dans des études antérieures, l'hypothèse que l'inhibiteur réagit dans le sens inverse une fois utilisé à concentrations excessives [Ham, 00].

D'après les résultats des courbes de polarisation linéaire, fournis par le tableau 4.6, on remarque que les densités de courant de corrosion détectées sont les plus faibles pour les concentrations optimales obtenus dans les trois milieux d'étude. Cet écart observé dans les densités de courant confirme l'effet bénéfique de l'addition de K_2HPO_4 au milieu corrosif.

Tableau 4.6: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence ou non de K_2HPO_4 .

Conc. 10^{-3} (mol/l)	Eocp (mV)	Ecor (mV)	Icor ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	Corr (mmpy)	EI I_{corr} (%)
<i>Milieu 1</i>							
0	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
0,75	-600	-602,35	6,66	5,4	4,9	0,013	45,82
1	-540	-552,161	4,37	4,2	4,2	0,044	64,45
2,5	-537	-549,547	4,65	10,3	14,3	0,058	62,17
5	-561	-554,039	4,68	4,8	5,6	0,021	61,93
7,5	-564,4	-576,174	4,81	3,9	5	0,015	60,87
<i>Milieu 2</i>							
0	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
0,1	-595	-566,216	3,70	5	3,5	0,00719	42,36
0,25	-510	-522,334	2,22	5,8	5,5	0,036	65,42
0,5	-604	-612,325	2,74	4,2	4,8	0,044	57,32
0,75	-585	-589,184	2,99	6,2	5,8	0,051	53,42
1	-594	-593,484	3,12	3,7	5,4	0,054	51,40
<i>Milieu 3</i>							
0	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
0,5	-469	-588,621	2,76	5,7	3	0,025	36,12
0,75	-557	-564,12	2,41	5,1	6,4	0,0043	44,22
1	-596,4	-602,508	2,33	10	7,3	0,044	46,07
2,5	-539	-549,449	2,17	3,8	4,2	0,02	49,78
5	-588	-581,819	2,22	3,2	4,1	0,01	48,62

L'analyse des résultats du Tableau 4.6 montrent que l'addition du K_2HPO_4 aux trois milieux contaminés par les chlorures entraîne une diminution des courants de corrosion. Ce

résultat suggère que l'ajout du K_2HPO_4 réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [Had, 11].

L'efficacité inhibitrice du K_2HPO_4 atteint une valeur de 64,45% pour une concentration de 10^{-3} mol/l dans le Milieu1, elle passe à 65,42% pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l dans le milieu2, tandis que dans le milieu3, l'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 49,78% avec une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à l'aide des mesures gravimétriques reflétant ainsi un effet inhibiteur du K_2HPO_4 .

Le potentiel de corrosion est très varié avec l'augmentation de la concentration du K_2HPO_4 suggérant ainsi le caractère cathodique de l'inhibiteur [Had, 11].

4.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La figure 4.16 regroupe les diagrammes d'impédance électrochimique pour les différentes concentrations étudiées de K_2HPO_4 dans les trois milieux.

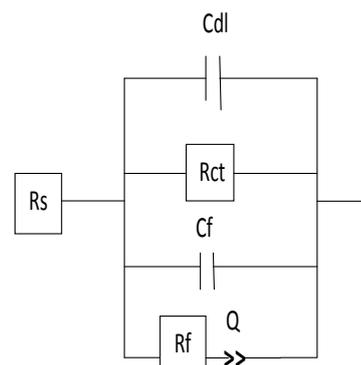
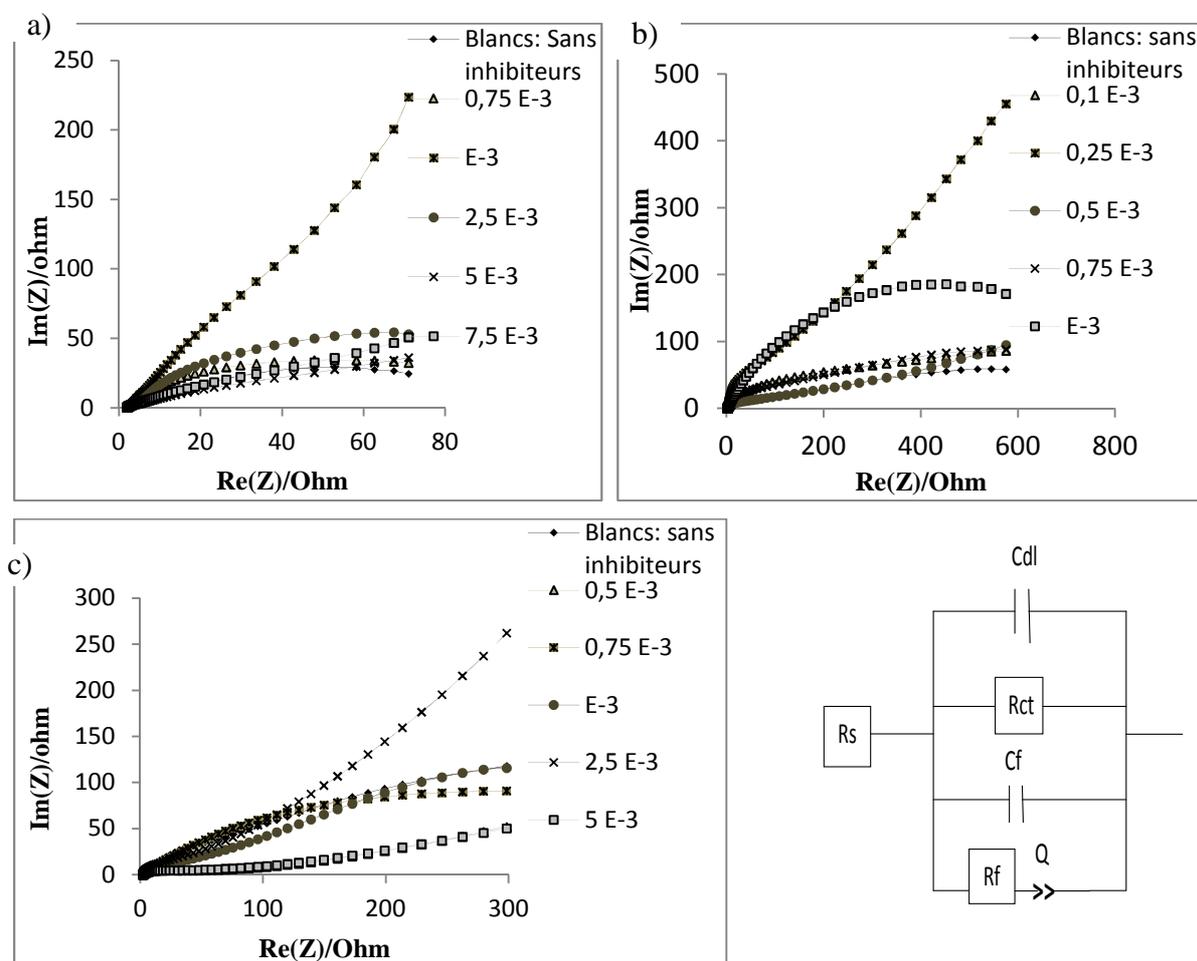


Figure 4.16: Diagrammes de Nyquist de l'acier à différentes concentrations de K_2HPO_4 dans : a) Milieu1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

Figure 4.17: Circuit électrique équivalent

La figure 4.17 illustre le circuit électrique équivalent représentant l'état du système qui se présente sous la forme de : $R_s + C_{dl} / R_{ct} / C_f / R_f + Q$.

Tableau 4.7 : Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de K_2HPO_4

Conc. 10^{-3} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F. cm^{-2})	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_f (F. cm^{-2})	Q (F. s^{-1})	$EI_{R_{ct}}$ (%)
<i>Blanc M 1</i>	103,8	107	0,067	/	/	/	/
0,75	208	191,2	0,041	11,55	0,033	0,014	44,24
1	294,3	298,38	0,033	324,4	0,013	0,044	64,14
2,5	261	287,48	0,038	195,3	0,0115	0,01	62,78
5	254,8	275,06	0,055	113,9	0,016	0,0284	61,10
7,5	120,5	260,65	0,131	22,98	0,143	0,023	58,95
<i>Blanc M 2</i>	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/
0,1	285,9	204,17	0,044	63,69	0,117	0,015	40,59
0,25	430,4	430,8	0,036	24,19	0,0078	0,0081	64,86
0,5	241	280,85	0,066	606	0,054	0,013	56,81
0,75	201,7	257,97	0,026	16,11	0,0073	0,0075	52,98
1	283,8	246,99	0,0051	24,85	0,0032	0,003	50,89
<i>Blanc M 3</i>	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/
0,5	362,5	379,8	0,043	26,47	0,146	0,032	65,45
0,75	392,1	390,1	0,038	16,54	0,036	0,068	66,36
1	438	440,7	0,031	5,15	0,047	0,085	70,23
2,5	462,5	462,2	0,034	21,08	0,0033	0,005	71,61
5	401,7	435,9	0,041	94,16	0,015	0,031	69,90

D'après les résultats de la figure 4.15 et du tableau 4.7, on constate que les valeurs des résistances de transfert de charge deviennent plus importantes pour les concentrations optimales qui sont 10^{-3} mol/l dans le milieu 1 ; $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l dans le milieu 2 et $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l dans le milieu 3. Au-delà de ces taux d'inhibition, on constate une diminution des résistances. Par ailleurs, la capacité double couche du film évolue dans le sens inverse et atteint des valeurs faibles dans le cas des concentrations optimales. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier dans les trois milieux étudiés [Mur, 00]. D'autres auteurs indiquent que la diminution de R_{ct} est signe de l'accélération de la corrosion à cause des ions chlores [Son, 06].

4.4.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase

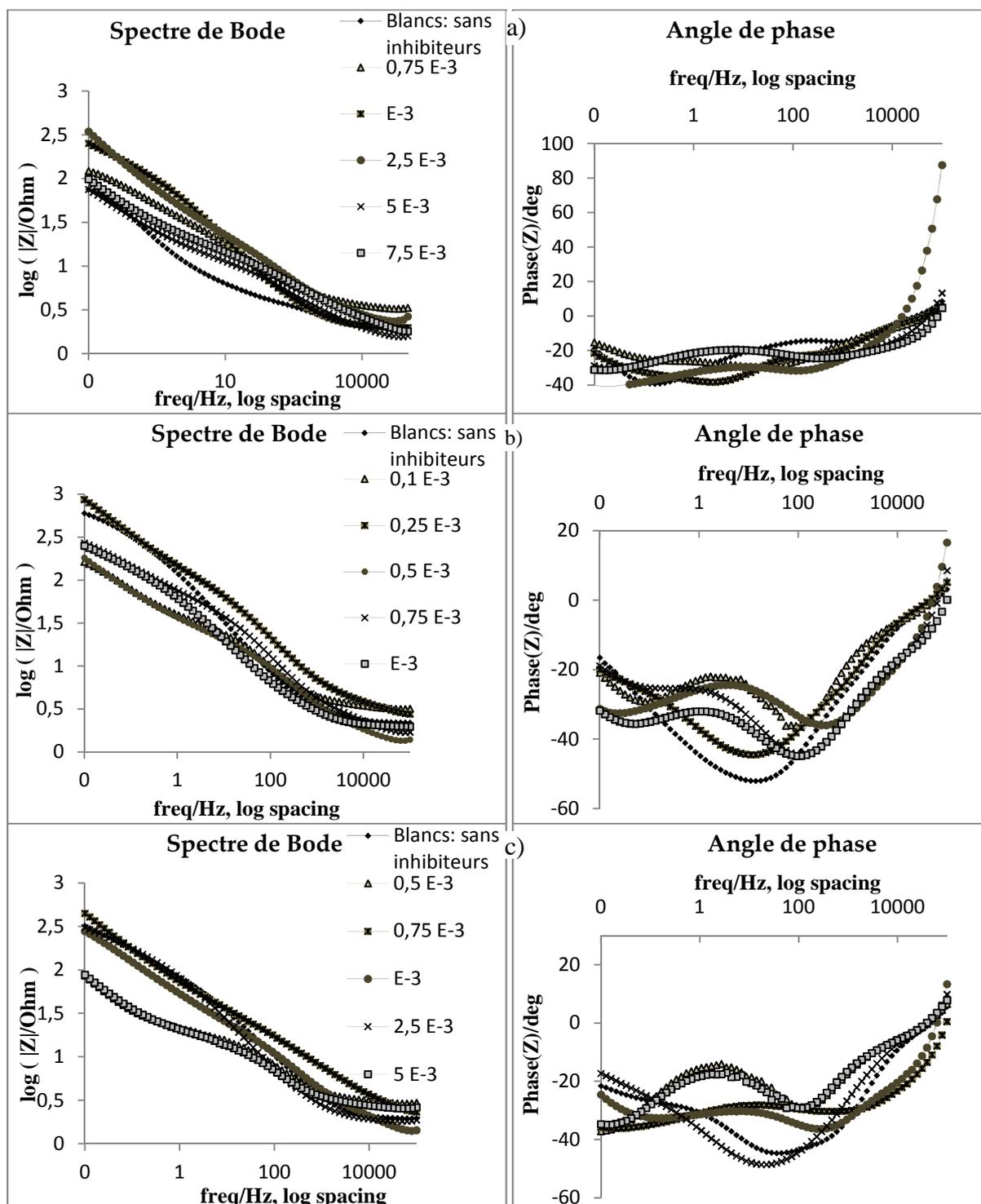


Figure 4.18: Diagrammes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du K_2HPO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Les diagrammes de Bode et Angle de phase illustrés par la figure 4.18, reflètent l'état du système d'inhibition qui comprend deux boucles et plus régissant par conséquent l'existence de temps distincts. Cette conclusion justifie le choix du circuit électrique équivalent qui comprend plus de deux boucles.

Le système étudié traite l'inhibition de la corrosion du métal par K_2HPO_4 , bien que cette hypothèse a été justifiée expérimentalement par mesures gravimétriques et électrochimiques, plusieurs réactions interfaciales métal/solution demeurent complexes et méritent d'être analysées; surtout après avoir atteint la concentration optimale. Ces réactions peuvent être du type oxydo – réduction, ou bien des réactions de dissolution, ce qui peut être clairement constaté à travers les spectres de Bode pour les concentrations excluant Cop.

4.4.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant K_2HPO_4 à Cop

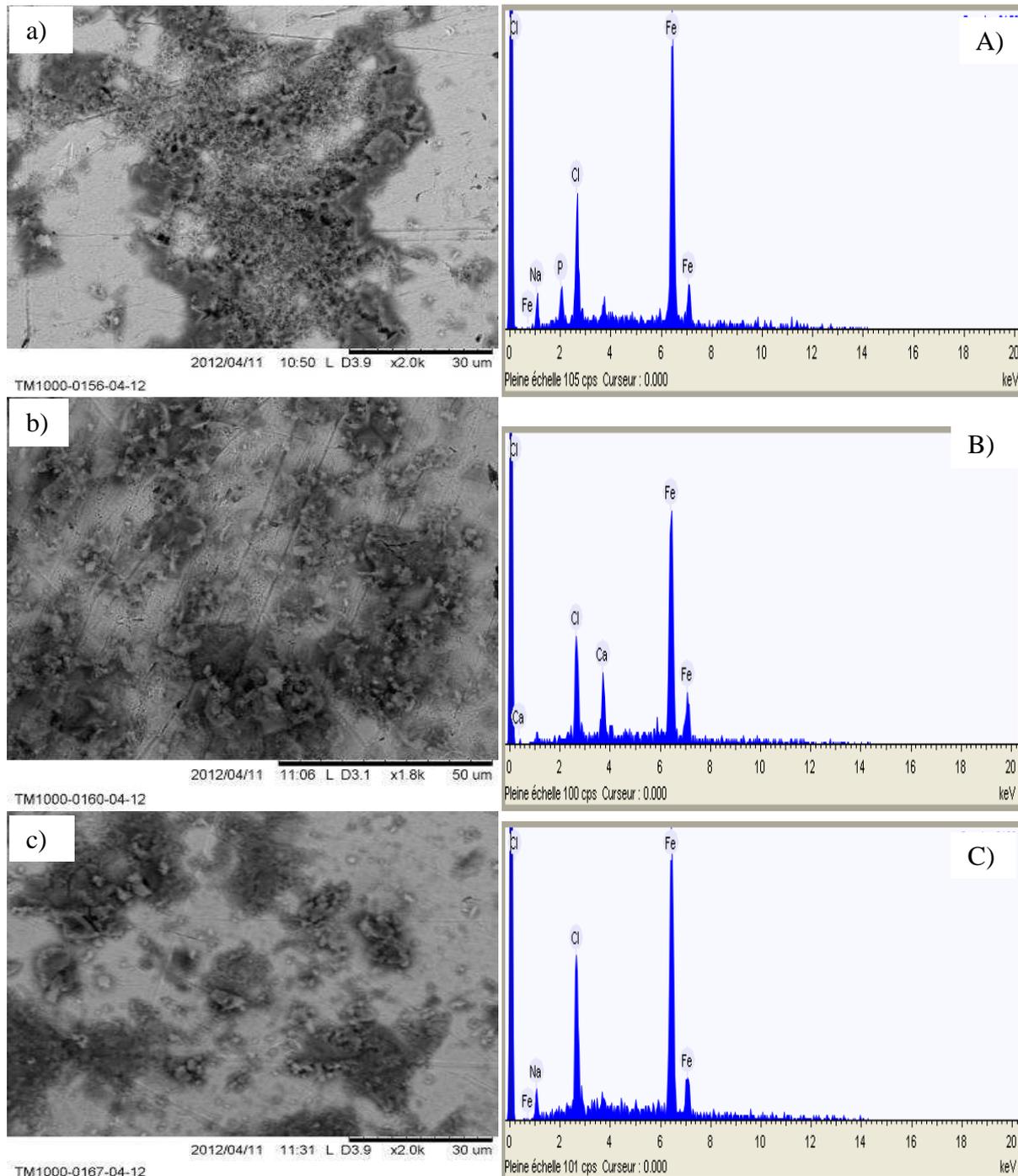


Figure 4.19: MEB et EDX de l'acier immergé dans K_2HPO_4 à Cop dans :
a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

L'analyse de la morphologie de la surface de l'acier immergé pendant 7 jours dans une solution à concentration optimale en K_2HPO_4 dans le Milieu 1 (Fig 4.19.a) a révélé la précipitation de produits grumeleux distribués sur toute la surface de façon hétérogène. On constate aussi l'existence de rares points noirs indiquant une légère possibilité de corrosion localisée. L'état du métal reflète le pouvoir protecteur du K_2HPO_4 contre la corrosion ; en outre, le spectre EDX réalisé sur une zone de l'acier illustré dans Fig. 4.19. A, a mis en évidence quatre éléments, des pics de fer, chlore, phosphate et sodium. Par ailleurs, dans le Milieu 2 (Fig. 4.19.b), en raison de l'alcalinité du milieu corrosif, l'état de la surface du métal suggère la présence d'une couche de produits poreux précipités formant une vague instable. Cette fine couche protectrice de produits blancs, à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium est constituée essentiellement de pics de fer, calcium et chlore (Fig. 4.19.B).

La figure 4.19.c, illustre l'état de surface du métal immergé dans le Milieu 3 avec une concentration optimale en K_2HPO_4 pendant 7 j. On détecte l'existence de produits précipités s'apparentant à des formes cubiques qui correspondent au chlorure de sodium superposé sur la couche alcaline riche en hydroxyde de calcium. Le spectre EDX réalisé sur une zone de ce revêtement montre l'existence de pics de fer, chlore et sodium (Fig. 4.19.C).

4.5 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monofluorophosphate de sodium

4.5.1 Courbes de stabilisation OCP

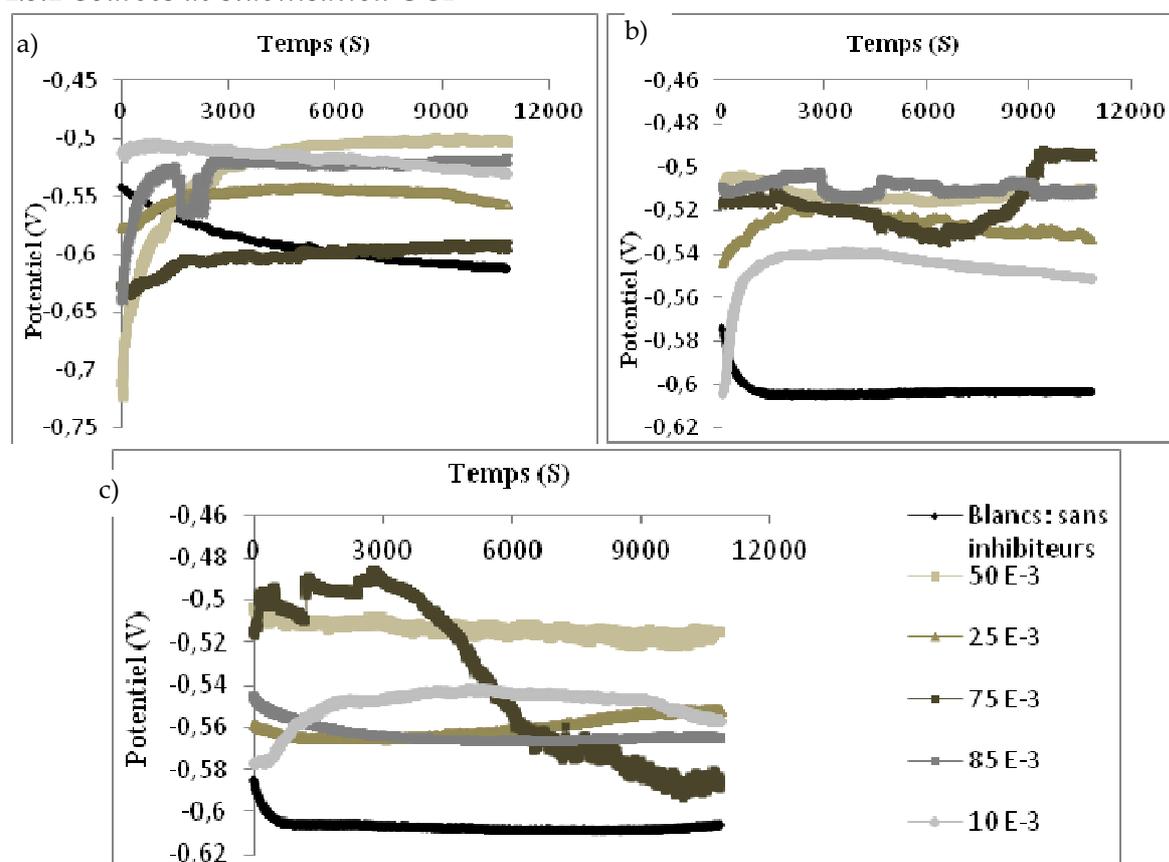


Figure 4.20: Courbes de stabilisation OCP en fonction de différentes concentrations du NaMFP dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

L'évolution du potentiel à circuit ouvert Eocp dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la « réactivité » ou à la « passivité » [Din, 05].

Les courbes de stabilisation du potentiel à circuit ouvert OCP, présentées par la figure 4.20, indiquent la présence de fluctuations au cours des essais. Ces perturbations sont dues à la présence d'ions chlorés qui affectent la stabilité du système et engendrent le déclenchement de la corrosion. Par ailleurs, on détecte une stabilité du potentiel de corrosion pour des valeurs approximatives à -510 mV dans les trois milieux d'étude.

Le phénomène d'inhibition évolue après quelques heures, on peut assister à une accélération de la corrosion pendant les premières heures de l'essai.

4.5.2 Courbes de polarisation linéaire

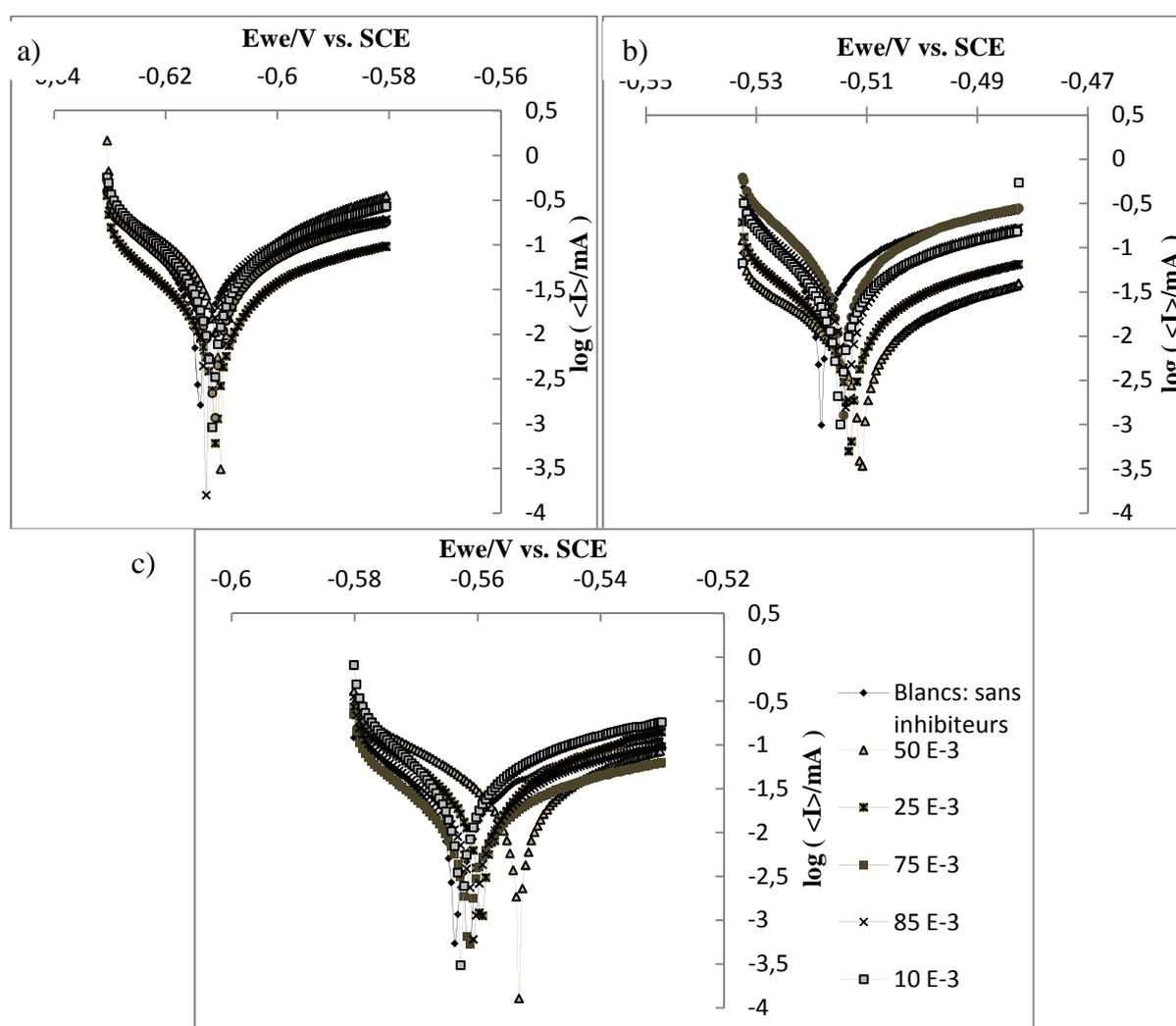


Figure 4.21: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du NaMPF dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

La figure 4.21 présente les diagrammes de polarisation linéaire de l'acier immergé à différentes concentrations du monofluorophosphate de sodium dans les trois milieux d'étude. On constate que le courant de corrosion diminue en fonction de la concentration en inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur de $1,94\mu\text{A}$ dans le milieu 1; $1,22\mu\text{A}$ dans le milieu 2 et $1,05\mu\text{A}$ dans le milieu 3 pour une concentration de $50 \cdot 10^{-3}$ mol/l de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Ces résultats ont été démontré par Lesieur [Les, 04] dans sa thèse qui s'intéresse à l'étude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton.

Le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus positives après addition de l'inhibiteur. L'action inhibitrice est justifiée après plusieurs heures ce qui a été démontré par mesures gravimétriques après 24h d'immersion.

Tableau 4.8: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude en présence de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$

Conc. 10^{-3} (mol/l)	Eocp (mV)	Ecor (mV)	Icor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	Corrr (mmpy)	EI I _{corr} (%)
<i>Milieu 1</i>							
<i>Blanc M1</i>	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
10	-530	-542,725	4,56	6,6	6,7	0,023	62,91
25	-557	-569,438	3,09	4,4	6,1	0,023	74,86
50	-510,98	-508,588	1,94	4,5	4,4	0,011	84,22
75	-591	-596,71	3,71	4,3	8,6	0,018	69,82
85	-520	-515,379	4,43	4,2	6,2	0,02	63,96
<i>Milieu 2</i>							
<i>Blanc M2</i>	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
10	-525	-584,568	1,52	4,7	5,5	0,021	76,32
25	-524	-529,63	1,25	5	6,3	0,013	80,53
50	-510,41	-515,043	1,22	5,4	6,1	0,026	81,00
75	-495	-500,166	1,80	4,9	5,8	0,023	71,96
85	-511,5	-521,311	2,99	5,4	4,5	0,012	53,42
<i>Milieu 3</i>							
<i>Blanc M3</i>	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
10	-550	-529,216	1,34	4,6	7	0,01	68,98
25	-526	-545,522	1,10	8,3	7,4	0,02	74,54
50	-510,21	-514,264	1,05	5,9	7	0,029	75,70
75	-502	-516,997	2,42	6	6,4	0,011	43,99
85	-514	-522,378	2,51	6,2	5,9	0,017	41,91

4.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

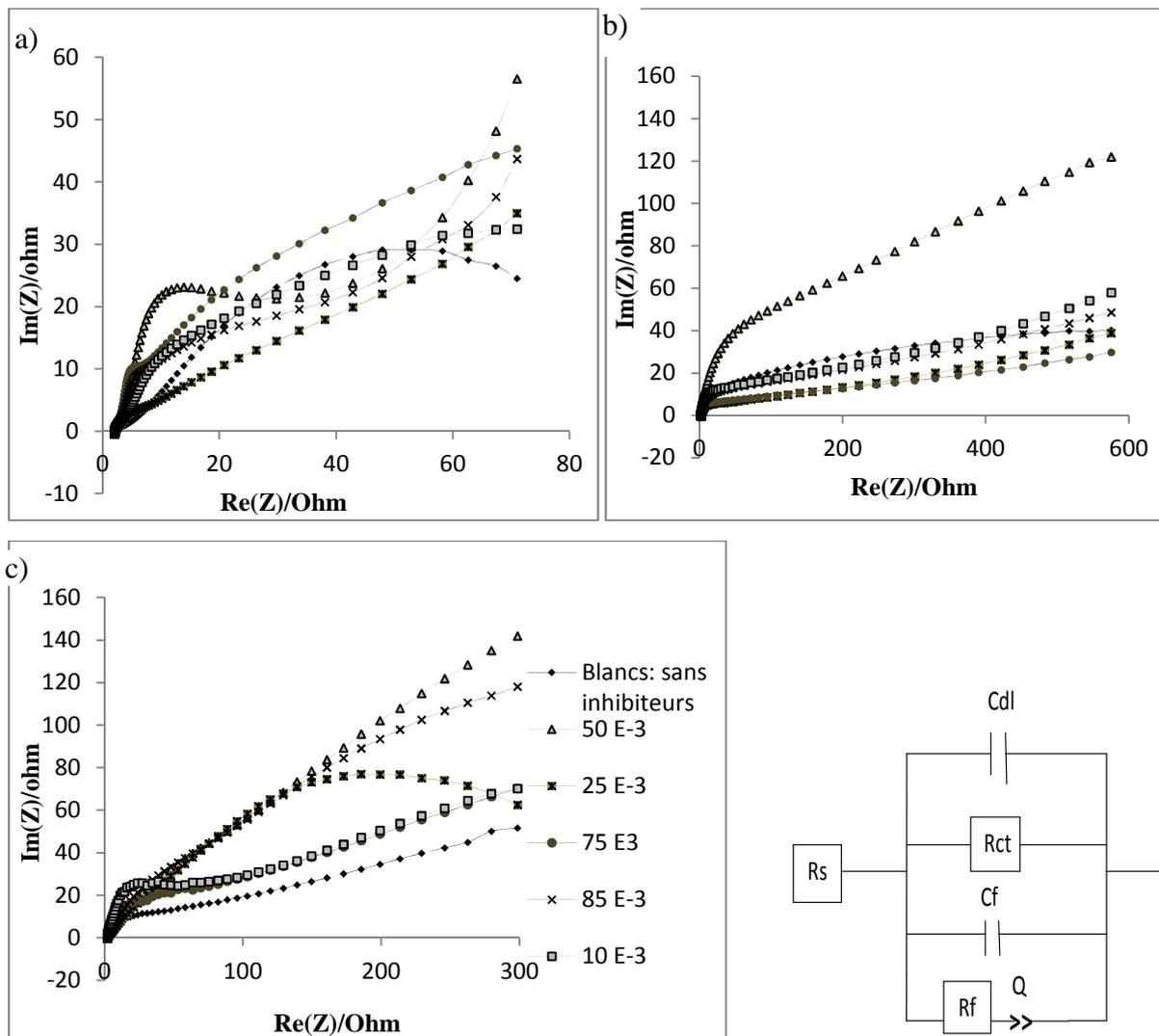
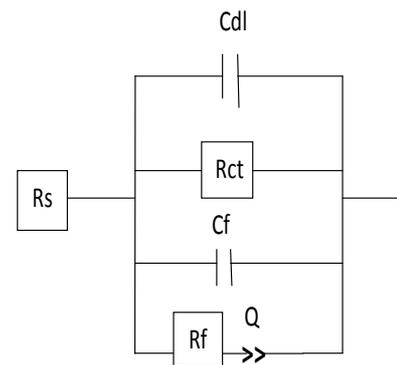


Figure 4.22: Diagrammes de Niquist de l'acier à différentes concentrations de Na MFP dans : a) Milieu1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

Figure 4.23: Circuit électrique équivalent



A travers les diagrammes de Niquist illustrés par la figure 4.22, on constate dans le Milieu 1, la présence de deux segments relatifs à deux processus différents. D'après Saremi [Sar, 02(a)], l'existence de deux segments dans le spectre d'impédance peut être attribuée à deux périodes de temps séparées à cause de réactions évoluées sur la surface du métal. Le premier arc reflète l'adsorption des ions OH⁻ en surface et non pas à la formation du film passif, tandis que le deuxième arc, qui apparait à basses fréquences, désigne une réaction interfaciale qui comprend deux processus qui sont : la formation du film passif et la réaction de transfert de charge [Sar, 02(a)].

La figure 4.23 illustre l'état du système considéré à travers le circuit électrique représenté, sous la forme : $R_s + C_{dl} / R_{ct} / C_f / R_f + Q$.

Tableau 4.9: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$

Conc. 10^{-3} (mol/l)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Q ($\text{F} \cdot \text{s}^{-1}$)	$EI_{R_{ct}}$ (%)
<i>Blanc M 1</i>	103,8	107	0,067	/	/	/	/
10	262,8	283,44	0,06	10,01	1,484	0,019	62,25
25	426,3	421,42	0,064	1,603	0,207	0,261	74,61
50	610,2	639,95	0,018	7,028	9,7 E-3	0,022	83,28
75	505,7	538,07	0,052	466,8	0,037	0,01	80,11
85	401,4	422,5	0,028	75,96	0,28	3,61 E-3	74,67
<i>Blanc M 2</i>	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/
10	418,7	474,75	0,047	0,051	2,8 E-3	0,017	74,45
25	601,6	612,93	0,039	4,675	6,21 E-3	0,031	80,21
50	759,7	760,8	0,02	20,06	2,09 E-3	5,42 E-3	84,05
75	484,9	497,6	0,031	3,953	9,25 E-3	0,028	75,62
85	401	408,81	0,03	8,376	1,55 E-3	0,018	70,33
<i>Blanc M 3</i>	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/
10	502,1	564,2	0,031	11,57	1,22 E-3	9,29 E-3	76,74
25	446	447,5	0,054	3,507	3,29 E-3	6,4 E-3	70,68
50	1086	1086	0,014	15,1	4,22 E-3	6,71 E-3	87,92
75	742,1	779,3	0,021	0,291	94,45 E-3	0,01	83,16
85	675,1	665,8	0,09	0,215	30,75 E-3	0,018	80,29

D'après les résultats relatifs aux mesures d'impédance, on remarque que la résistance de transfert de charge augmente en présence d'inhibiteurs et atteint des valeurs très importantes dans le milieu 3 en présence d'une concentration de $50 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ce qui justifie l'effet bénéfique de l'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif.

La capacité double couche diminue lorsque la résistance de transfert de charge augmente, par ailleurs, pour des gammes de concentrations plus élevées, C_{dl} augmente, ceci peut être expliqué d'après Dhouibi [Dho, 06] par l'augmentation de la surface de l'acier due au processus de corrosion, ou bien par la présence de concentrations élevées de charges dans la double couche électrique, en général, la résistance R_{ct} augmente et C_{dl} diminue avec addition de l'inhibiteur [Dho, 06].

4.5.4 Diagrammes de Bode impédance et Angle de phase

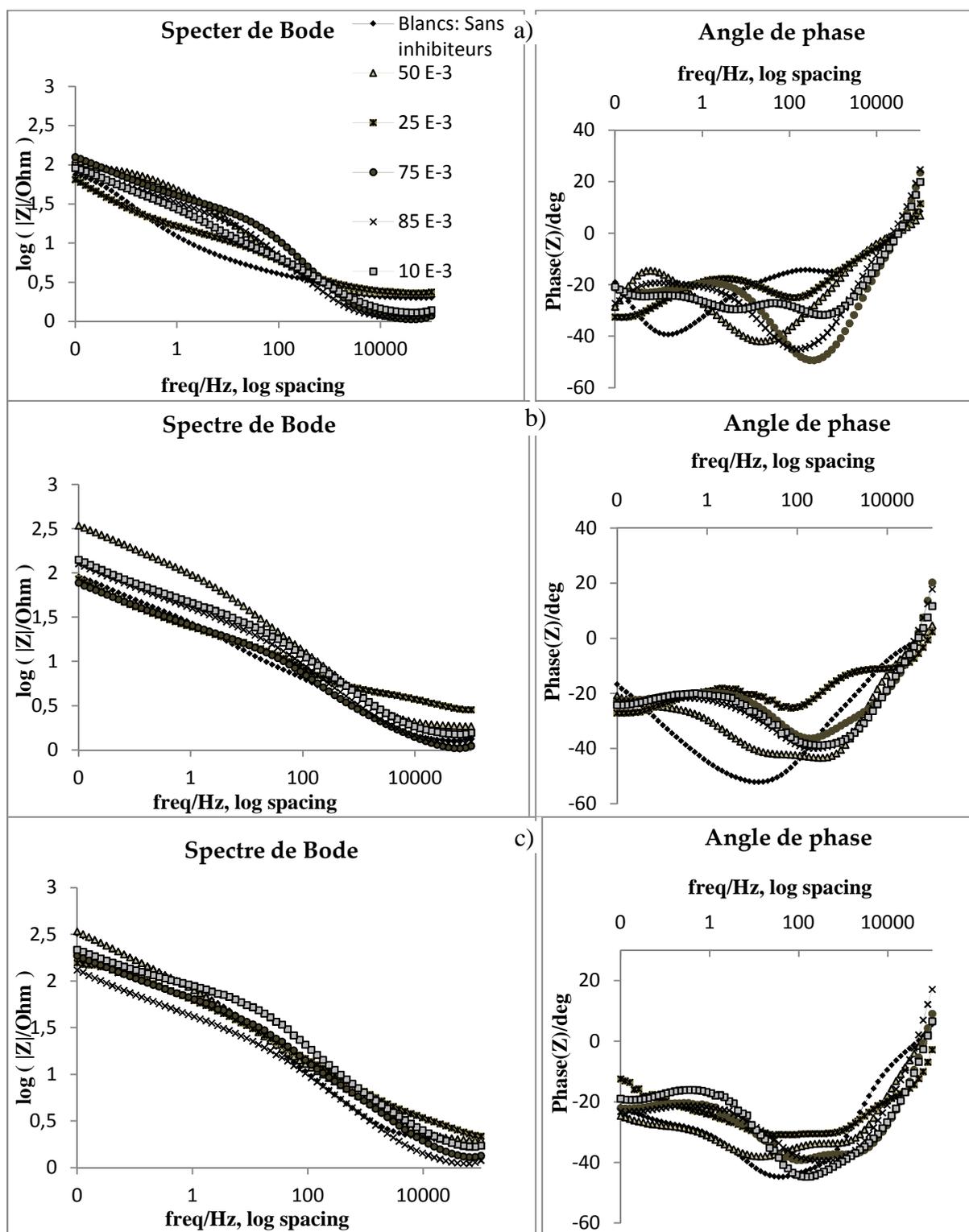


Figure 4.24: Courbes de Bode impédance et angle de phase pour les différentes concentrations du NaMFP dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Les diagrammes de Bode et Angle de phase illustrés par la figure 4.24 relatifs aux différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les trois milieux d'étude; reflètent l'état du

système d'inhibition qui a été explicité par le circuit électrique équivalent correspondant. Il comprend plusieurs boucles ce qui suggère l'existence de temps distincts [Jam, 05].

4.5.5 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à C_{opt}

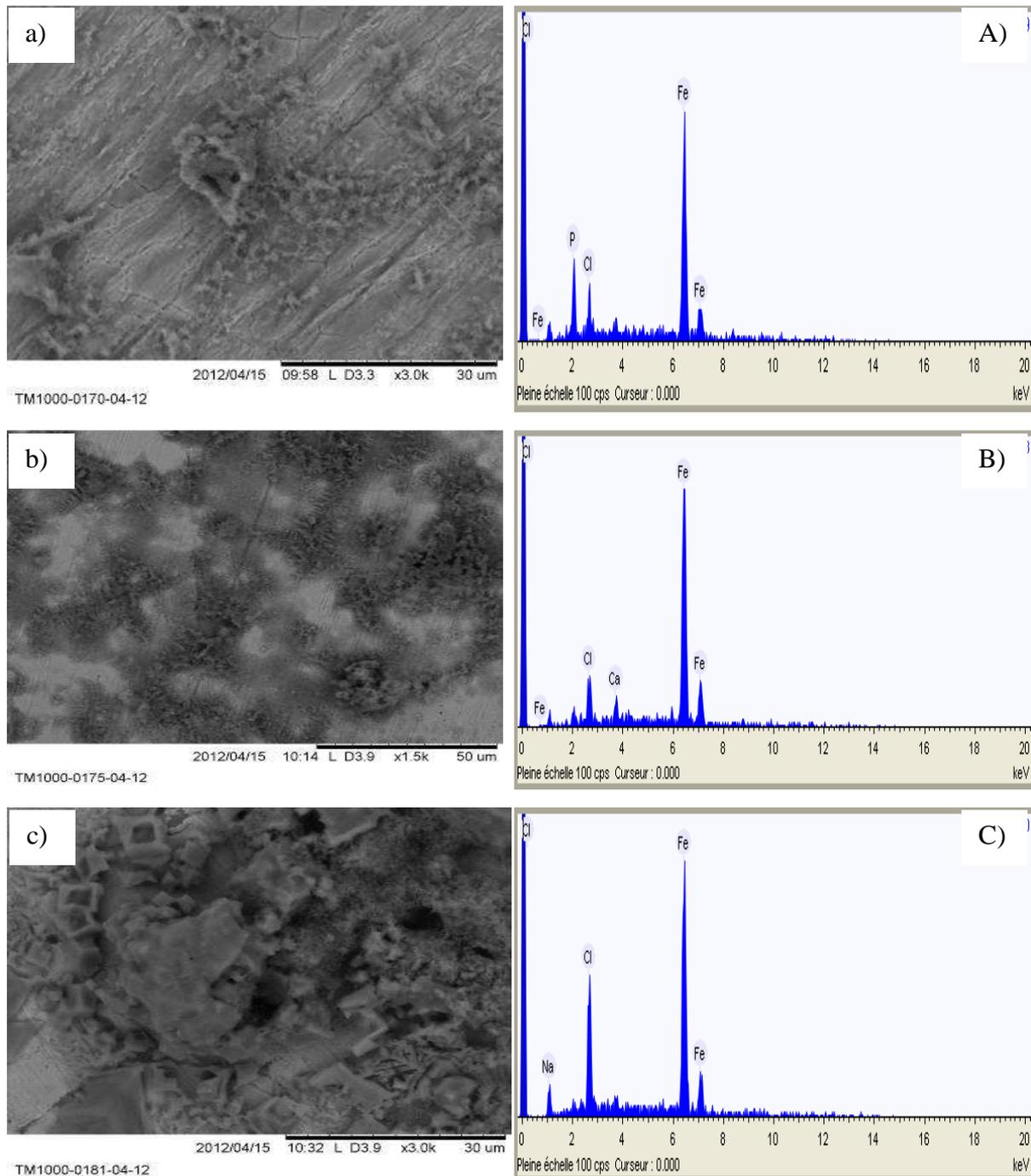


Figure. 4.25: MEB et EDX de l'acier immergé dans $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ Cop dans :
a) Milieu1, b) Milieu2, c) Milieu3

A travers l'examen de la microstructure de l'acier immergé dans une solution à concentration optimale en $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 7j dans les trois milieux d'étude, on constate d'après la figure 4.25.a, qui représente l'acier immergé dans le milieu 1, l'absence de toute

trace de corrosion ; une fine couche de couleur grise couvre toute la surface, constituée principalement de ferrite. On y détecte aussi des cristaux de forme cubique indiquant la présence de chlorures.

L'analyse EDX (Fig. 4.25.A) a mis en évidence l'existence d'ions phosphore, chlores et fer. Les ions phosphores se combinent avec l'oxygène en formant des ions phosphates PO_4^{3-} responsables de l'inhibition de la corrosion dans quelques zones localisés de l'acier. La figure 4.25.b, illustre la morphologie de l'acier immergé dans une solution simulant les pores du béton saturé en $Ca(OH)_2$, on constate la présence d'une fine couche protectrice de produits blancs précipités, à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium $Fe(OH)_2 + Ca(OH)_2$. Les observations MEB révèlent la présence de petits précipités blancs cubiques sur la surface de l'acier qui correspondent au chlorure de sodium. La présence de NaCl semble indiquer que le film bloque l'attaque de la surface par les ions chlorures. Des pics de calcium et de fer sont détectés par diffraction des rayons X (Fig. 4.25.B). D'après l'examen de la surface du métal immergé dans le Milieu 3 (Fig. 4.25.c) à une concentration optimale en Na_2PO_3F pendant 7j, on détecte, la présence de NaCl sous forme de cristaux cubiques ce qui confirme que le film bloque l'attaque de la surface de l'acier par les chlorures comme dans Fig. 4.25.b. Ces cristaux cubiques sont distribués sur toute la surface entourant des précipités de sodium avec un pourcentage de phosphore non détecté dans cette zone analysée par EDX (Fig. 4.25.C).

4.6. Calcul des efficacités inhibitrices

D'après les mesures électrochimiques réalisées sur le même acier utilisé pour les mesures gravimétriques immergé dans une solution corrosive qui contient 3% de NaCl à différentes concentrations de Na_3PO_4 , K_2HPO_4 et Na_2PO_3F , on constate que les concentrations optimales sont identiques pour les trois méthodes utilisées; ce qui est en concordance avec les résultats obtenus par gravimétrie [Ben07]. Ces résultats sont donnés par le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Concentrations optimales des inhibiteurs étudiés

Inhibiteur	Masse molaire (g)	Concentration optimale. 10^{-3} (mol/l)		
		Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3
Na_3PO_4	164	7,5	7,5	7,5
K_2HPO_4	174,183	1	0,25	2,5
Na_2PO_3F	143,95	50	50	50

Au vu des résultats illustrés par le tableau 4.10, on constate qu'une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Na_3PO_4 procure une efficacité inhibitrice incluse dans l'intervalle : 66-82%, à l'aide des méthodes à la fois gravimétriques et électrochimiques. Alors que pour le 2ème inhibiteur testé K_2HPO_4 , cette efficacité s'insère dans l'intervalle : 50-72%, pour les concentrations optimales : 10^{-3} ; $0,25 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l respectivement pour les milieux 1, 2 et 3. Quant au troisième inhibiteur utilisé, Na_2PO_3F , une concentration optimale de $50 \cdot 10^{-3}$ mol/l, fournit une efficacité inhibitrice variant entre 81 et 92%.

Afin de comparer entre les efficacités inhibitrices obtenues à l'aide des trois méthodes étudiées pour chaque inhibiteur testé, nous avons tracé des histogrammes illustrant les résultats figurant dans le tableau 4.10. La figure 4.26 regroupe les diagrammes des efficacités inhibitrices du Na_3PO_4 dans les trois milieux d'étude à l'aide des mesures gravimétriques et électrochimiques.

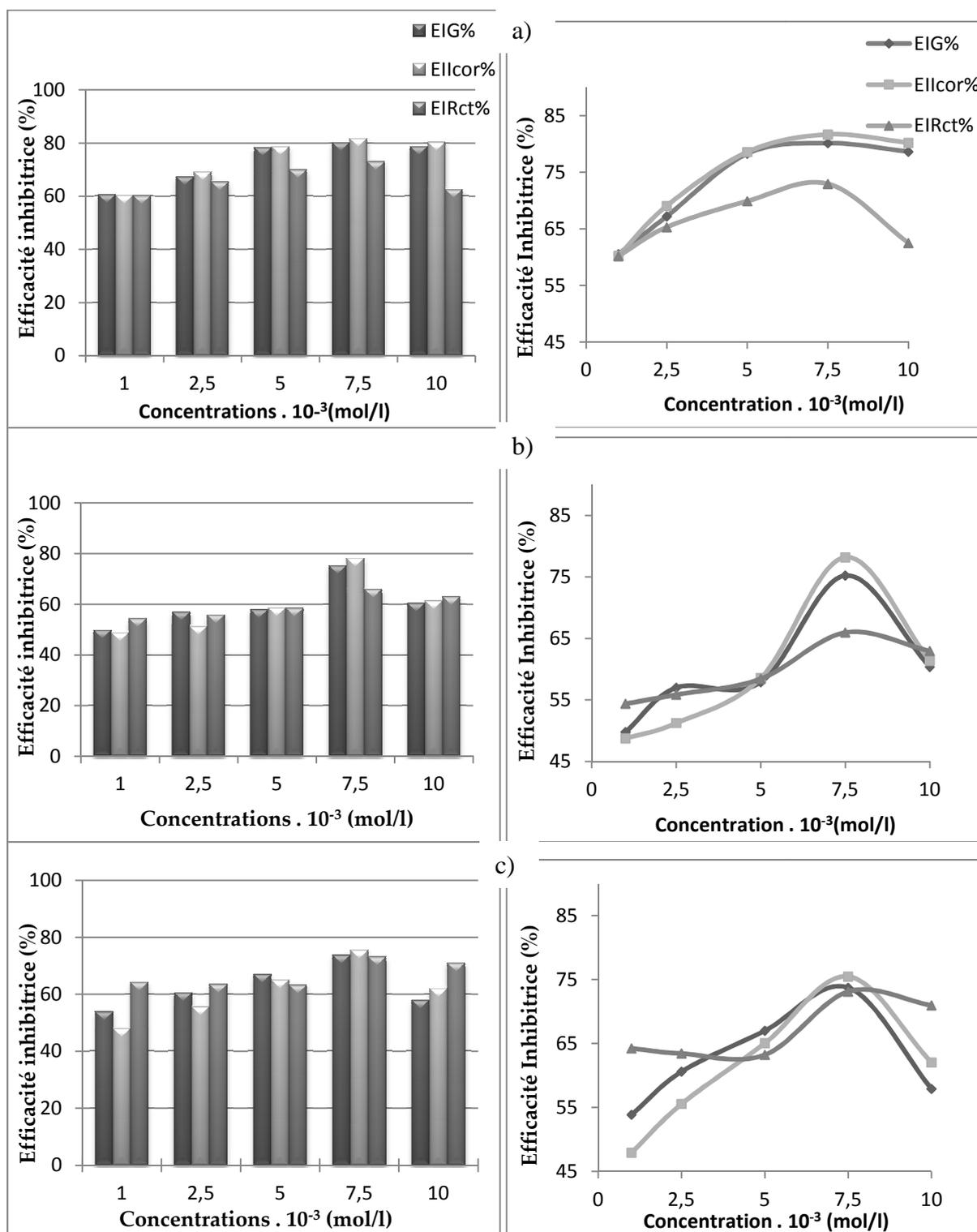


Figure 4.26: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation linéaire pour Na_3PO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

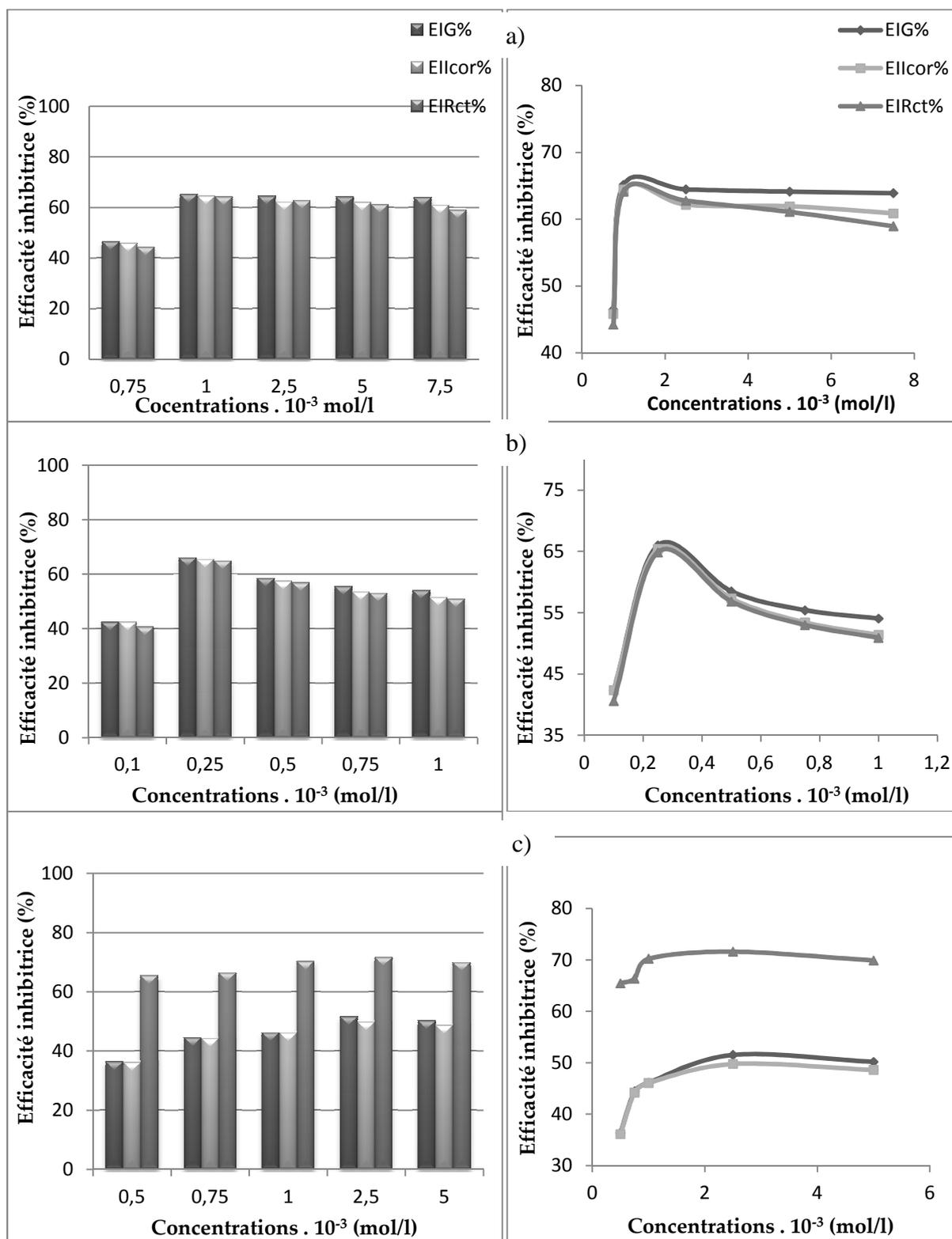


Figure 4.27: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation linéaire pour K_2HPO_4 dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

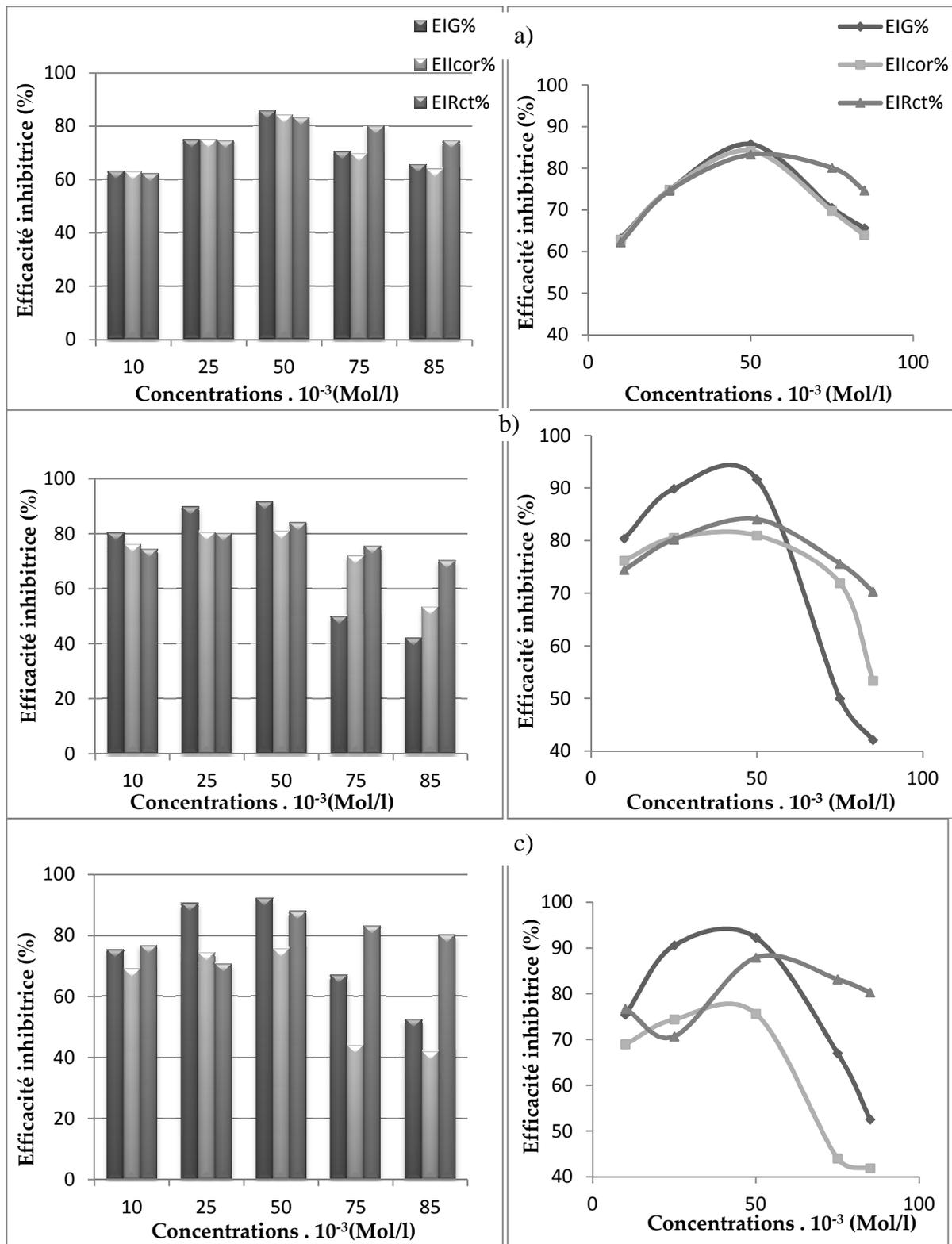


Figure 4.28: Efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie, SIE et polarisation linéaire pour $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans : a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

A travers les diagrammes de l'évolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 illustrés par la figure 4.26 dans les trois milieux d'étude, utilisant les mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance et résistance de

polarisation) et gravimétriques, on constate que les courbes présentent les mêmes tendances. Un léger écart est observé entre les différentes méthodes, cette différence est due à la courte durée d'immersion qui est de 3h pour les mesures électrochimiques et 24h pour les mesures gravimétriques. En effet, il y'a formation d'un film protecteur plus important dans le cas des mesures gravimétriques dont le temps d'immersion est de 24h, ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues [Leb, 05].

D'après la figure 4.27, on remarque que les efficacités inhibitrices du K_2HPO_4 obtenues par les trois méthodes sont très proches dans les milieux 1 et 2. En revanche, dans le milieu3, on constate une augmentation des efficacités déduites par mesures de l'impédance, ce qui revient à la nature alcaline du milieu dont la résistance de transfert de charge est très élevée pendant les premières heures. Dans le cas des efficacités inhibitrices obtenues à l'aide du Na_2PO_3F , illustrées par la figure 4.28, on observe de légers écarts ; cette différence est due soit à la nature du milieu considéré, soit au temps d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive. Notons que la concentration optimale nécessaire à procurer un pouvoir inhibiteur maximal reste identique par rapport aux trois méthodes utilisées.

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte en masse, ne permet pas d'approcher les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permettent d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système [Laa, 10(a)].

Les concentrations optimales identifiées seront utiles pour les mesures électrochimiques de l'inhibition de la corrosion des armatures dans un béton adjuvanté qui seront abordés dans le chapitre 6.

4.7 Conclusion

L'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations en inhibiteurs à base de phosphate (Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2PO_3F) dans trois milieux d'étude distincts a révélé que l'addition de concentrations croissantes en inhibiteurs influe considérablement sur l'efficacité inhibitrice des produits testés dans les trois milieux d'étude jusqu'à atteindre une concentration optimale au-delà de laquelle les vitesses de corrosion commencent à augmenter et par conséquent le taux de protection diminue. Les efficacités inhibitrices évoluent dans le même sens pour les trois méthodes étudiées ; un léger écart est observé entre les différentes méthodes. Cette différence est due soit à la nature du milieu considéré, soit au temps d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive.

Les méthodes électrochimiques (Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, polarisation linéaire) ont permis de déterminer les efficacités inhibitrices des trois produits testés et par conséquent le taux de protection fournit par ces inhibiteurs.

Les mesures analytiques se basant sur les tests MEB (microscopie électronique à balayage) et analyses EDX (diffraction aux rayons X) ont été réalisés sur des échantillons en acier de diamètre 2,7 cm immergés pendant 7 jours dans des solutions à concentrations optimales pour chaque inhibiteur dans les trois milieux d'étude, et ceci afin d'identifier la nature des produits précipités et la morphologie du film formé autour de l'acier. Les résultats obtenus à travers ces analyses ont montré l'absence de traces de corrosion sur la surface des échantillons testés dans des solutions (Milieux 2 et 3) en présence d'inhibiteurs et la formation d'une fine couche protectrice de produits blancs à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium.

Pour les échantillons exposés au Milieu 1 en absence d'inhibiteurs, les échantillons ont été corrodés de façon concluante.

Les concentrations optimales obtenues seront exploitées dans des tests électrochimiques sur des échantillons en béton armé adjuvanté. Cette partie sera abordée dans le Chapitre 6.

CHAPITRE 5
Mesures Electrochimiques
Influence de la Durée d'Immersion

5.1 Introduction

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'un tond à béton en acier à l'aide de produits inhibiteurs à base de phosphate a été réalisée par mesures gravimétriques et électrochimiques dans des solutions contenant différentes concentrations en inhibiteurs.

Des efficacités inhibitrices maximales ont été déduites à travers ces différentes mesures dans des solutions simulant plusieurs milieux synthétiques du béton contaminés par les chlorures. Ce qui nous a incité à étudier l'influence du prétraitement de l'acier en question par des solutions inhibitrices molaires 1M sur l'évolution du processus global de corrosion et par conséquent le suivi du mécanisme d'inhibition à durées d'immersion plus larges 1, 7, 14 et 28 jours.

5.2 Procédure expérimentale

L'organigramme présenté dans la figure 5.1, présente la démarche de cette partie expérimentale relative à l'influence de la durée d'immersion dans 1M de l'inhibiteur.

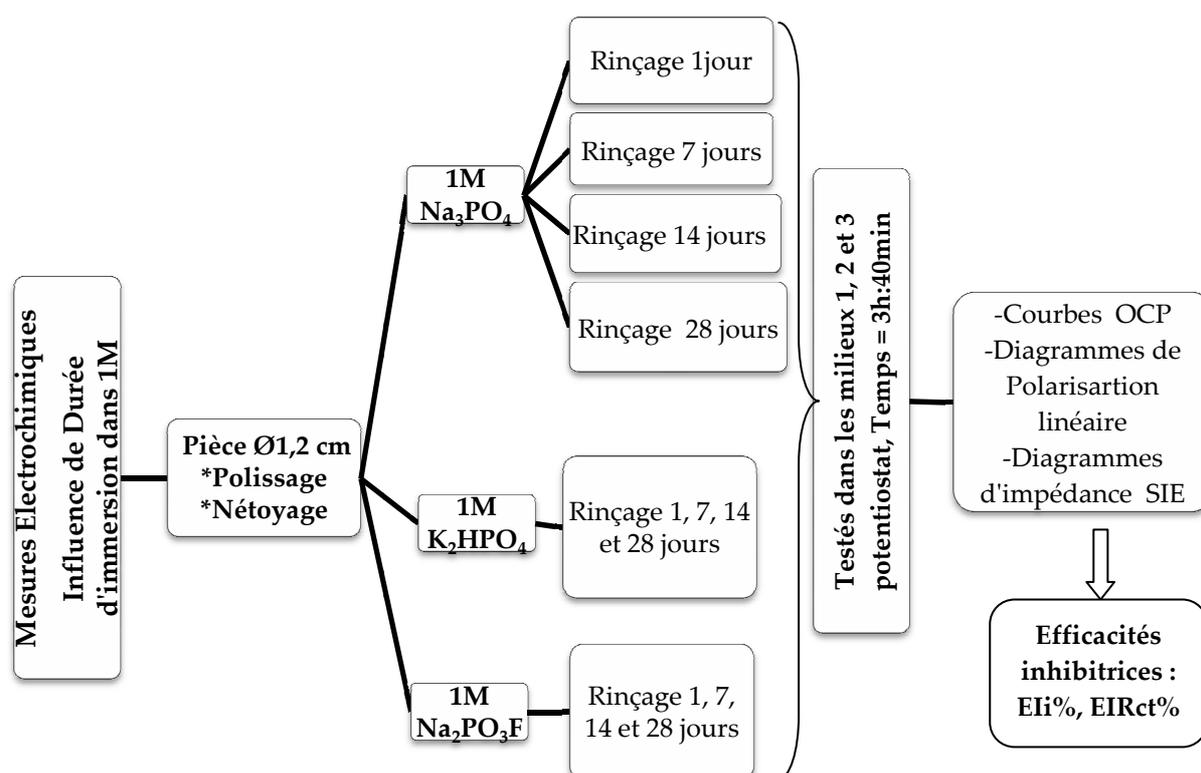


Figure 5.1: Organigramme de la procédure expérimentale: Influence de la durée d'immersion

5.2.1 Préparation des échantillons

L'acier utilisé dans cette phase expérimentale est le même acier que utilisé précédemment. Les échantillons se présentent sous la forme d'un cylindre de diamètre 1,2 cm et d'épaisseur 0,4cm. La surface exposée au milieu électrolytique est de 1,13 cm² (les deux autres surfaces sont couvertes de résine). Ces aciers ont subis séparément un prétraitement dans des

solutions inhibitrices molaires 1M des trois inhibiteurs à base de phosphate déjà sélectionnés: Phosphate de Sodium (Na_3PO_4), Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et Monofluorophosphate de sodium (NaMFP ou $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) pour des durées d'immersion de : 1, 7, 14 et 28 jours.

Nous avons ensuite effectués, des mesures électrochimiques sur l'évolution des paramètres de corrosion, en fonction des durées d'immersion, dans les trois milieux d'étude utilisés précédemment qui simulent les milieux synthétiques du béton contaminés par les chlorures (Chap. 4.2.2). Aussi des essais à blancs (sans inhibiteurs) ont été réalisés afin de comparer les résultats obtenus.

5.2.2 Méthodes et mesures

Les mesures électrochimiques ont été exécutées dans les mêmes conditions d'étude utilisées dans les tests électrochimiques précédents (Chap. 4.2) avec un montage comprenant un potentiostat/ Galvanostat digital de marque VSP à deux canaux, piloté par un logiciel d'analyse « EC- Lab ».

5.3 Mesures électrochimiques à Blancs (Voir Chapitre 4 paragraphes 3.1, 3.2 et 3.3)

5.4 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Phosphate de sodium Na_3PO_4

5.4.1 Diagrammes de Stabilisation du Potentiel OCP

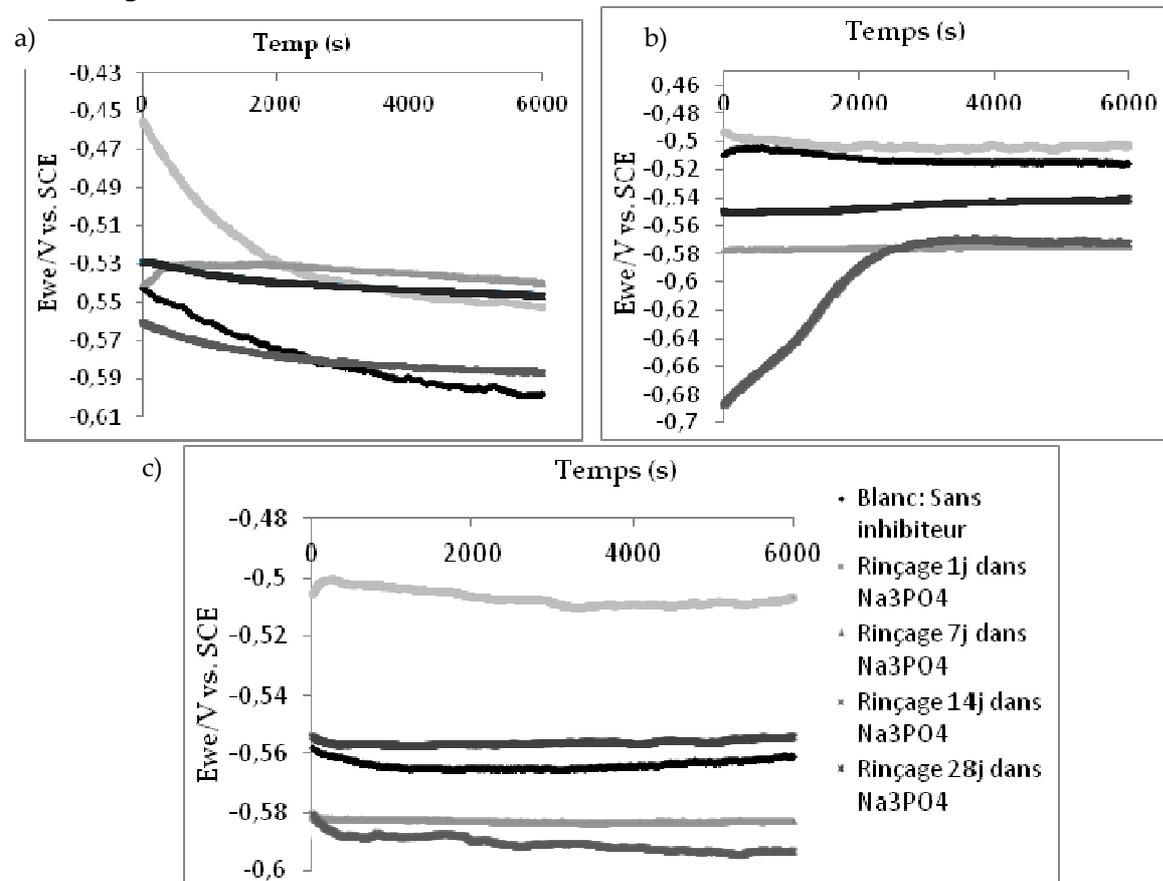


Figure 5.2: Courbes OCP par durée d'immersion dans Na_3PO_4

a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

La figure 5.2 regroupe les courbes de stabilisation du potentiel de corrosion en fonction du temps pour un acier prétraité à différentes durées d'immersion dans une solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 et immergé ensuite dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte qui correspond aux trois milieux d'étude.

La figure 5.2.a. représente l'évolution du potentiel à circuit ouvert d'échantillons en acier immergés dans le milieu 1 après avoir subi un prétraitement à différentes durées de rinçage dans une solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 . On constate que le potentiel augmente en fonction du temps d'immersion (1, 7, 14 et 28 j de rinçage) des échantillons prétraités, et se stabilise respectivement autour des valeurs de -550, -530, -580 et -540mV pour un temps d'essai de 3 heures. On peut en déduire que la durée d'immersion influe considérablement sur l'évolution du potentiel de stabilisation E_{ocp} [Ett, 07].

Sur la figure 5.2.b, on remarque que le potentiel de corrosion diminue légèrement dans le milieu 2, c'est du essentiellement à la présence du milieu alcalin ($\text{pH} > 11$). On constate aussi, que le potentiel de corrosion diminue pendant la première heure de l'essai suite à l'habilité des ions inhibiteurs à s'adsorber sur la surface du métal. Ainsi le potentiel atteint une valeur de stabilisation autour de -576 mV. Pour une durée de rinçage de 1j dans la solution inhibitrice de Na_3PO_4 , le potentiel de corrosion tend vers -500 mV. Un comportement similaire a été reporté par Simescu [Sim, 08]; la présence de phosphate offrait à l'acier un caractère d'acier galvanisé; Andrade [And, 01] a trouvé des résultats pareils pour les armatures an acier et aussi Belaid [Bel, 00] pour l'acier galvanisé.

Pour la figure 5.2.c, on constate qu'une durée d'immersion de 1j seulement procure le potentiel le plus élevé avec une tendance à la stabilisation autour d'une valeur de - 500 mV.

On remarque que, pour tous les cas étudiés, les valeurs du potentiel de stabilisation de corrosion après prétraitement des échantillons en acier sont supérieures au potentiel obtenus pour les échantillons n'ayant pas subies de prétraitement (essais à blancs) pour des durées encore plus grandes. Ce qui concorde avec les résultats des travaux de la littérature [Son, 06].

5.4.2 Diagrammes de Polarisation linéaire

La figure 5.3 représente les diagrammes de polarisation linéaire d'un acier prétraité à différentes durées d'immersion dans une solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 et immergé ensuite dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte qui correspond aux trois milieux d'étude.

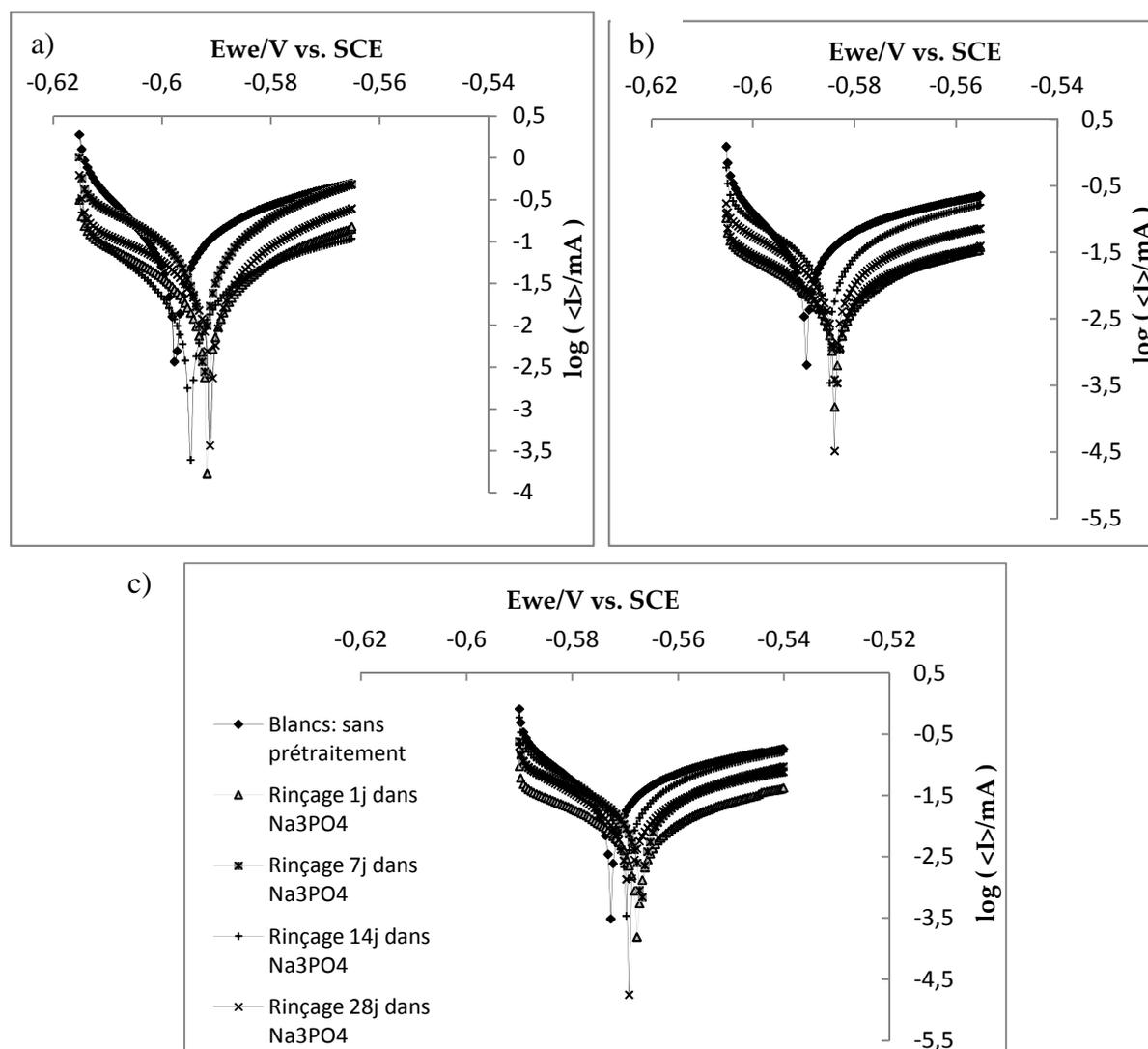


Figure 5.3: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans $1\text{MNa}_3\text{PO}_4$
 a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

La figure 5.3 a), b), et c) rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude respectivement et à différentes durées d'immersion 1, 7 14 et 28 jours dans une solution inhibitrice à 1M de Na_3PO_4 . La température des essais est de 25°C .

Les valeurs des paramètres de corrosion extrapolées à partir des courbes de polarisation linéaires, on cite : courant E_{ocp} , densité de courant de corrosion I_{corr} , potentiel de corrosion E_{corr} , les constantes de Tafel β_c et β_a des branches cathodiques et anodiques respectivement, ainsi que le taux de corrosion $Corr$ et l'efficacité inhibitrice E_{Ii} pour les différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 sont reportés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans Na₃PO₄.

Milieu	Durée d'immersion	E _{ocp} (mV)	E _{cor} (mV)	I _{cor} (μA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	C _{corr} (mmpy)	EI _i (%)
Milieu 1	Blanc	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
	1 j	-552,508	-591,719	3,216	4,9	4,2	0,033	73,84
	7 j	-539,089	-592,151	5,3	5	5,7	0,043	56,89
	14 j	-586,575	-591,201	5,412	4,6	4,6	0,028	55,98
	28 j	-546,321	-594,736	3,073	5,3	6,4	0,052	75
Milieu 2	Blanc	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
	1 j	-504,506	-583,933	1,15	4,7	4,6	0,026	82,08
	7 j	-572,125	-583,413	1,478	4,5	4,2	0,035	76,98
	14 j	-575,1	-584,907	3,749	7,3	7,2	0,035	41,60
	28 j	-541,032	-583,9339	1,454	4,8	4,9	0,028	77,35
Milieu 3	Blanc	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
	1 j	-505,938	-567,794	1,248	4,6	5,4	0,028	71,12
	7 j	-581,301	-566,792	1,251	4,7	4,6	0,026	71,05
	14 j	-586,518	-569,818	2,549	4,5	3,8	0,037	41
	28 j	-549,873	-568,713	1,332	4,8	5,9	0,031	69,17

A comparer avec l'échantillon témoin (sans prétraitement), on constate que pour les différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice à 1M de Na₃PO₄, les courants de corrosion sont relativement plus faibles. Aussi, pour le milieu 1, le courant de corrosion le plus faible a été détecté pour une durée d'immersion de 28 jours dans la solution inhibitrice ; tandis que pour les milieux 2 et 3, une durée d'immersion de 1 jour s'avère suffisante pour procurer la meilleure protection contre la corrosion. De plus, on remarque une augmentation remarquable du potentiel de corrosion à une durée d'immersion de 1 j testé dans le milieu 1, suite à la présence d'ions phosphates, ce qui a été déjà confirmé par Dhouibi [Dho, 06]. L'effet du phosphate est de localiser la corrosion dans quelques régions lorsqu'un mélange de rouilles vertes "Grs" et FeOOH est formé. Simescu [Sim, 08] a aussi confirmé que les potentiels de corrosion d'aciers traités par le phosphate tendent vers des valeurs plus positives que celles non traités et que la présence de phosphate offre à l'acier un caractère d'acier galvanisé.

Une légère diminution est détectée pour une durée de rinçage de 28j testé dans le milieu 3, qui indique ainsi une précipitation des molécules inhibitrices [Son, 06]. Par ailleurs, Manna a

pu conclure [Man, 09] que lorsque le potentiel est faible (inférieur à -700 mV) ça engendre un courant de corrosion faible et par conséquent ce phénomène justifie une bonne inhibition.

Si on compare l'évolution du taux de corrosion à Blancs qui est de $0,116$ mmpy avec les différentes durées d'immersion, on constate une notable diminution. Ce qui justifie l'effet bénéfique du prétraitement de l'acier dans le processus global de l'inhibition de la corrosion. Un résultat similaire a été reporté par Etteyeb [Ett, 06], dans sa recherche sur l'influence du temps d'immersion dans une solution inhibitrice à $0,5M$ de Na_3PO_4 , sur le processus de l'inhibition, pour des durées variant de 2 à 72 heures. Il a déduit que le temps d'immersion favorise la formation du film passif et retarde ainsi le phénomène de corrosion, il a conclu qu'un prétraitement de l'acier de 7j dans une solution inhibitrice molaire $0,5M$ Na_3PO_4 procure la meilleure inhibition.

En se référant aux résultats de l'évolution des paramètres de corrosion illustrés par le tableau 5.1, on peut donc en conclure qu'un temps d'immersion d'un (1) jour procure la meilleure inhibition contre la corrosion de l'acier dans des solutions alcalines ; bien qu'un temps d'immersion moindre dans une solution inhibitrice à $0,5$ M de Na_3PO_4 a aussi donné des résultats intéressants [Ett, 07].

5.4.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

5.4.3.1 Diagrammes de Niquist Impédance

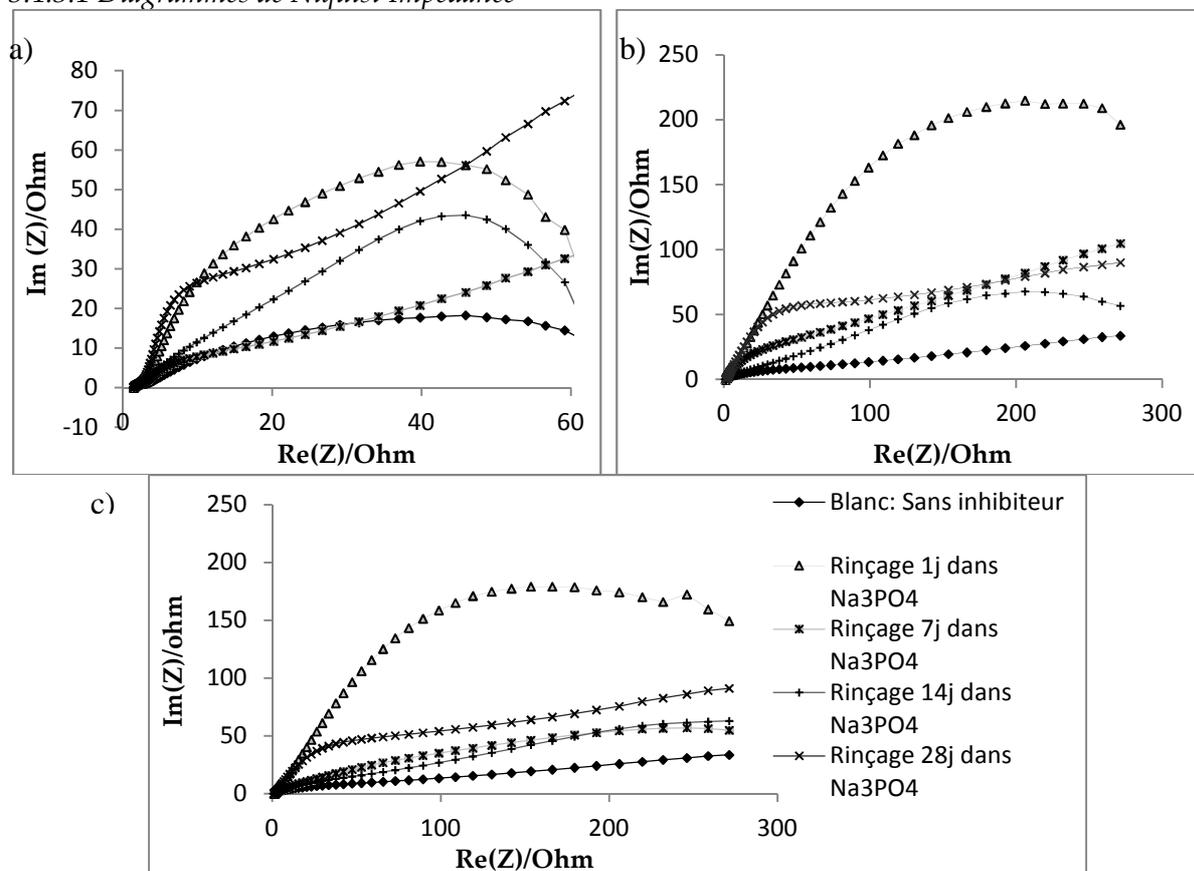


Figure 5.4: Courbes de Niquist impédance de l'acier par durées d'immersions dans $1M Na_3PO_4$ dans les trois milieux a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

L'étude du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par le prétraitement des échantillons dans une solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 a été réalisée à différentes durées de rinçage 1, 7, 14 et 28 jours. Les diagrammes de Niquist correspondant sont présentés par la figure 5.4.

La figure 5.4 regroupe les diagrammes d'impédance de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice à 1M de Na_3PO_4 . Ces diagrammes sont plus complexes, surtout dans l'intervalle d'immersion supérieur ou égal à 7 jours, où on constate l'existence de deux segments visibles relatifs à deux phases distinctes à cause des réactions évoluées sur la surface du métal [Sar, 02(a)]. Ce phénomène d'existence de deux arcs peut être attribué à un processus de diffusion de l'impédance avec la formation d'une épaisseur finie de couche de diffusion.

Arc I : Réaction d'adsorption

Arc II : Réaction interfaciale

R_s : Résistance de l'électrolyte

R_{ct} : Résistance de transfert de charge

R_f : Résistance du film (résistance faradique)

C_{dl} : Capacité double couche du film passif

C_f : Capacité du film

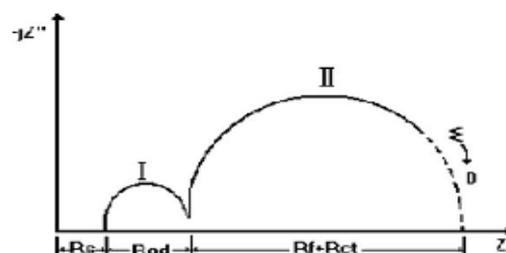


Figure 5.5: Schématisation des diagrammes de Niquist

La figure 5.5 est une schématisation des diagrammes de Niquist. La première boucle définit dans le domaine des fréquences élevées, sa capacité associée (C_{dl}) est amenée à la capacité double couche du film d'où la résistance de transfert de charge est calculée à partir du diamètre de ce segment et représente le processus de transfert de charge engendrant l'initiation de la corrosion [Dho, 03]. Le second arc qui apparaît à basses fréquences est dû à une réaction interfaciale qui comprend deux processus avec un temps constant similaire. Ces processus sont la formation du film passif et la résistance faradique ; elle correspond à la résistance électrique du transfert ionique à travers les pores du film. Elle diminue avec le temps ; cette évolution correspond à la pénétration de l'électrolyte dans les pores du film. Conjointement à ce phénomène, l'augmentation de la capacité du film C_f montre une dégradation du film formé [Sim, 08].

R_f représente également la réponse du système, elle augmente du même ordre que R_{ct} , elle est associée à la stabilité du film passif. [Ett, 07].

Nos résultats sont en bon accord avec la littérature [Ett, 07]; les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences [Leb, 05].

Dans cette partie qui concerne le prétraitement de l'acier par une solution inhibitrice molaire, on assiste à une cinétique de type activation-diffusion, d'où la présence d'une impédance de Warburg W avec un contrôle diffusionnel. De plus, on remarque une

dispersion en fréquence qui est souvent décrite comme étant une variation de capacité exprimée en termes de CPE. Le circuit électrique équivalent utilisé pour la configuration de ce système est sous la forme : $R_s + Cdl / R_{ct} / (Q + R_a + W)$ représenté par la figure 5.6.

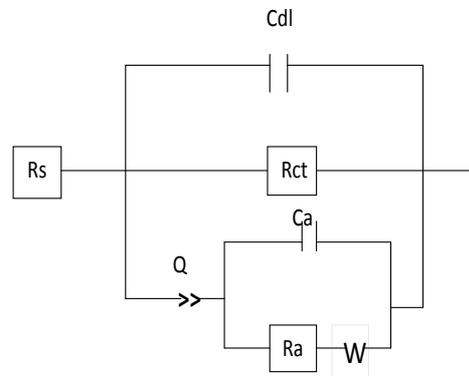


Figure 5.6: Circuit électrique équivalent (prétraitement 1 M Na_3PO_4)

On remarque à travers ce circuit équivalent, explicitant l'état du système global, l'existence de :

- Résistance R_s indiquant la résistance de l'électrolyte, elle représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et de référence lorsqu'un courant passe.
- Résistance de transfert de charge R_{ct} qui traduit le passage des électrons de la surface du métal vers la solution. En présence d'inhibiteur de corrosion, ce dernier va former une barrière qui empêche ce transfert d'où l'augmentation de la résistance de transfert de charge.
- Capacité double couche du film C_{dl} , ce paramètre traduit la surface active de l'acier. L'augmentation de R_{ct} entraîne un blocage de la surface du métal, donc C_{dl} diminue simultanément.
- Capacité d'adsorption ' Ca ' qui traduit les processus d'adsorption se déroulant à l'interface métal/ solution. D'après Cafferty [Caf, 108], les phosphates sont connus comme produits non oxydants, ils sont d'abord adsorbés en surface avant de former le film passif.

Aussi, la configuration de l'état du système, nécessite d'introduire une capacité d'élément de phase CPE ou variation de capacité traduisant une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres: Q le coefficient et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité [Jor, 07].

Des impédances de diffusion connue sous le nom d'impédance de Warburg (élément de Warburg ou W) ont été ajoutées pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion.

Les valeurs des paramètres extrapolés des diagrammes de la figure 5.7, sont consignées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion.

Milieu	Temps d'immersion	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($F.cm^{-2}$)	R_a ($\Omega.cm^2$)	C_a ($F.cm^{-2}$)	Q ($F.s^{-1}$)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	EI_{Rt} (%)
<i>Milieu 1</i>	<i>Blanc</i>	103,8	107	0,067	/	/	/	/	/
	<i>1 j</i>	241,9	240,9	0,064	30,72	0,03	4,977E-3	97,55	55,58
	<i>7 j</i>	290,2	293,5	0,054	36,76	0,412	0,025	28,66	63,54
	<i>14 j</i>	285,9	297,7	0,039	48,53	0,067	0,014	4,116	64,05
	<i>28 j</i>	332,4	334,6	0,037	24,01	1,06E-3	0,01	4,331	68,02
<i>Milieu 2</i>	<i>Blanc</i>	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/	/
	<i>1 j</i>	350,4	351,79	0,045	0,884	0,124E-3	2,141E-3	23,46	65,52
	<i>7 j</i>	326,52	326,86	0,048	2,387	8,689E-3	0,028	27,34	62,89
	<i>14 j</i>	280,6	289,84	0,052	39,67	0,086	0,012	56,7	58,15
	<i>28 j</i>	334,3	334,89	0,049	104,5	0,119	2,72E-3	23,73	63,78
<i>Milieu 3</i>	<i>Blanc</i>	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/	/
	<i>1 j</i>	431,1	431,86	0,041	0,627	0,121E-3	1,848E-3	373,3	69,62
	<i>7 j</i>	282,2	287,40	0,047	2,566	9,023E-3	0,033	23,05	54,35
	<i>14 j</i>	260,9	262,92	0,049	6,628	2,226E-3	0,016	53,27	50,10
	<i>28 j</i>	319,7	355,36	0,043	131,1	0,134	3,272E-3	57,39	63,08

Le tableau 5.2 regroupe les différents paramètres qui ont été extrapolés des résultats expérimentaux à partir des diagrammes avec les valeurs calculées à partir du circuit équivalent.

L'évolution de la résistance de transfert de charge est un indicateur du taux de corrosion. En absence d'inhibiteurs, R_{ct} est d'autant plus faible à comparer aux autres valeurs calculées pour les différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice de Na_3PO_4 . Cette résistance traduit le passage des électrons de la surface du métal vers la solution électrolytique; en absence d'inhibiteurs, dans notre cas, on prend un métal sans prétraitement, alors aucun obstacle n'empêche le transfert des électrons.

Par ailleurs, suite au prétraitement des armatures par une solution inhibitrice molaire, on assiste à un blocage de transfert des électrons, ainsi la résistance de transfert de charge devient plus importante. Ceci peut être expliqué par la formation d'un film à la surface du métal support. Cette couche mince du film bloque les sites actifs par les espèces adsorbées minimisant ainsi la dissolution du fer [Laa, 10(b)]. Plus l'inhibition de la corrosion est

parfaite, plus la résistance de transfert de charge est élevée suite à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode dans les trois milieux d'étude [Mur, 00].

A la lumière des résultats obtenus (voir Tableau 5.2), on constate qu'une durée d'immersion de 28 j dans 1M Na₃PO₄ ensuite dans le milieu 1 engendre une résistance maximale, tandis que dans les milieux 2 et 3, une durée de 24h est suffisante pour atteindre la résistance de transfert de charge la plus élevée. Ce phénomène s'explique par la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices ; ces dernières sont saturées sur la surface du métal après seulement 1 jour d'immersion, au-delà de cette période les liaisons moléculaires tendent à se détacher ce qui augmente la surface libre du métal, susceptible à se corroder.

Lorsque les résistances de transfert de charge augmentent, les valeurs de la capacité double couche du film C_{dl} diminuent. Cette diminution de C_{dl} résulte de la diminution de la constante diélectrique locale [Ben, 07]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe et plus l'épaisseur du dépôt organique augmente, ainsi, la capacité double couche diminue. La résistance Faradique R_f augmente du même ordre que R_{ct}, cette résistance est associée à la stabilité du film passif suivant la durée d'immersion [Ett, 07].

L'effet bénéfique du prétraitement est détecté pour toutes les durées d'immersion suite à la formation d'un film inhibiteur entourant la surface du métal. La résistance de transfert de charge est supérieure à celle enregistrée pour un acier non traité. Par analyse des résultats obtenus pour les trois milieux d'étude, on remarque que dans le milieu 1 qui représente un milieu fortement corrosif, la durée d'immersion dans 1M Na₃PO₄ nécessaire pour atteindre l'efficacité inhibitrice maximale est de 28 j ; puisque l'initiation de la corrosion débute lors de la destruction du film passif protégeant l'acier contre la corrosion ; ainsi les ions chlorures attaquent la surface du métal rapidement, tandis que dans les milieux 2 et 3, suite à l'alcalinité des deux milieux, l'attaque du métal par les ions de chlorures agressifs est freiné, ce qui facilite l'adsorption des ions inhibiteurs. .

Une dispersion de fréquence a été signalée pour tous les échantillons testés, cette dispersion, en présence d'adsorption spécifique, peut être reliée soit à un phénomène de diffusion lent ou à un processus d'adsorption lent, soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat [Jor, 07].

5.4.3.2 Diagrammes de Bode – Angle de phase

La figure 5.7 présente les diagrammes de Bode impédance et angle de phase de l'acier prétraité à différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice molaire 1M Na₃PO₄ dans les trois milieux d'étude.

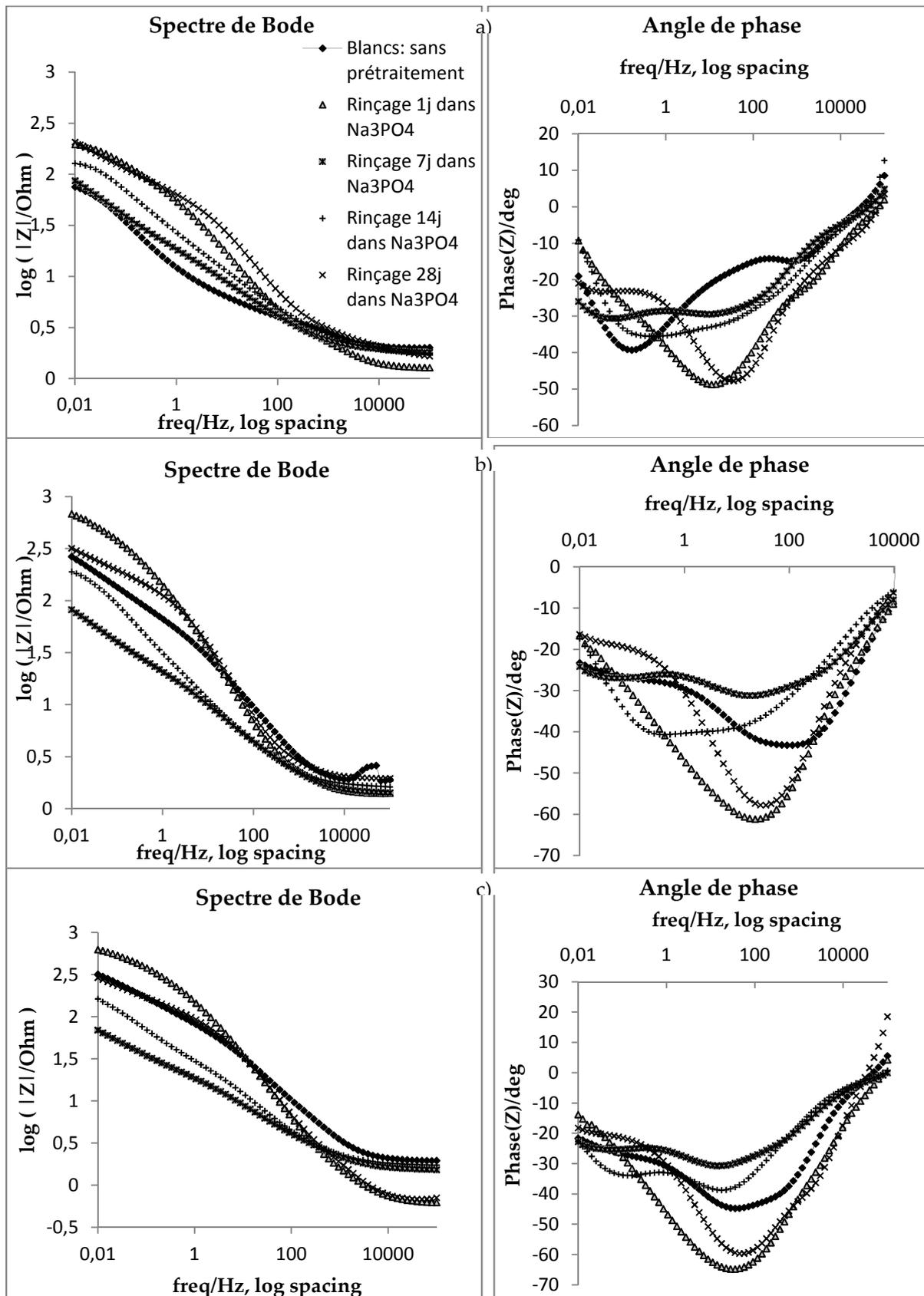


Figure 5.7: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion dans 1M Na₃PO₄ dans les trois milieux a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Au vu de la figure 5.7.a, la résistance de transfert de charge paraît aussi élevée pour une durée d'immersion de 28j, que celle à 1 jour. Les diagrammes d'impédance de Bode explicitant l'état du système pour les différentes durées d'immersion dans les trois milieux, montrent qu'une durée d'immersion de 28 j est susceptible de fournir une efficacité remarquable dans les deux milieux alcalins contaminés par les chlorures. Ce résultat met en exergue le phénomène de liaisons moléculaires pendant le processus d'immersion. La surface de l'acier étant saturée après 1 jour d'immersion, les ions inhibiteurs agissant dans la solution inhibitrice molaire s'attachent à celles adsorbées en surface, ce qui provoque le détachement de ces molécules. Puisque l'immersion dure encore, d'autres molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface active. Il est donc clair qu'après 28 jours d'immersion dans la solution inhibitrice molaire, la régénération de la formation du film adsorbé continue et se rapproche de l'état initial (après 1 jour), ce qui justifie l'inhibition de la corrosion en surface. Aussi, l'angle de phase à basses fréquences augmente avec la durée d'immersion en révélant que la réponse du système change d'un comportement résistif à capacitif ; ce changement démontre la formation d'un film protecteur uniforme et isolant à la surface du métal [Jam, 03].

Sur la figure 5.7.b et c, dans les basses gammes de fréquence, on remarque une augmentation des valeurs d'impédance, ensuite, elles commencent à diminuer indiquant une augmentation de l'activité de corrosion sur la surface de l'acier. Cette augmentation initiale de l'impédance résulte de la présence d'un film passif en surface du métal comme conséquence de la nature alcaline des milieux 2 et 3. Cependant, avec le temps et en présence de chlorures, ce film devient instable et le processus de corrosion est initié menant à une diminution de l'impédance totale et l'angle de phase.

L'allure de l'angle de phase sur la figure 5.6, suggère la présence de deux temps distincts constants superposés qui peuvent être décrits par le circuit équivalent déjà présenté.

5.4.4 Mesures Analytiques MEB et EDX

5.4.4.1 Analyse de la surface de l'acier immergé dans une solution contenant 1M Na_3PO_4

La morphologie de la structure de la surface de l'acier prétraité à différentes durées d'immersion 1, 7, 14 et 28 jours par les différentes solutions inhibitrices molaires (1M Na_3PO_4 , 1M K_2HPO_4 , 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) a été étudiée par méthodes analytiques incluant la microscopie électronique à balayage « MEB » et la diffraction des rayons X « DRX ».

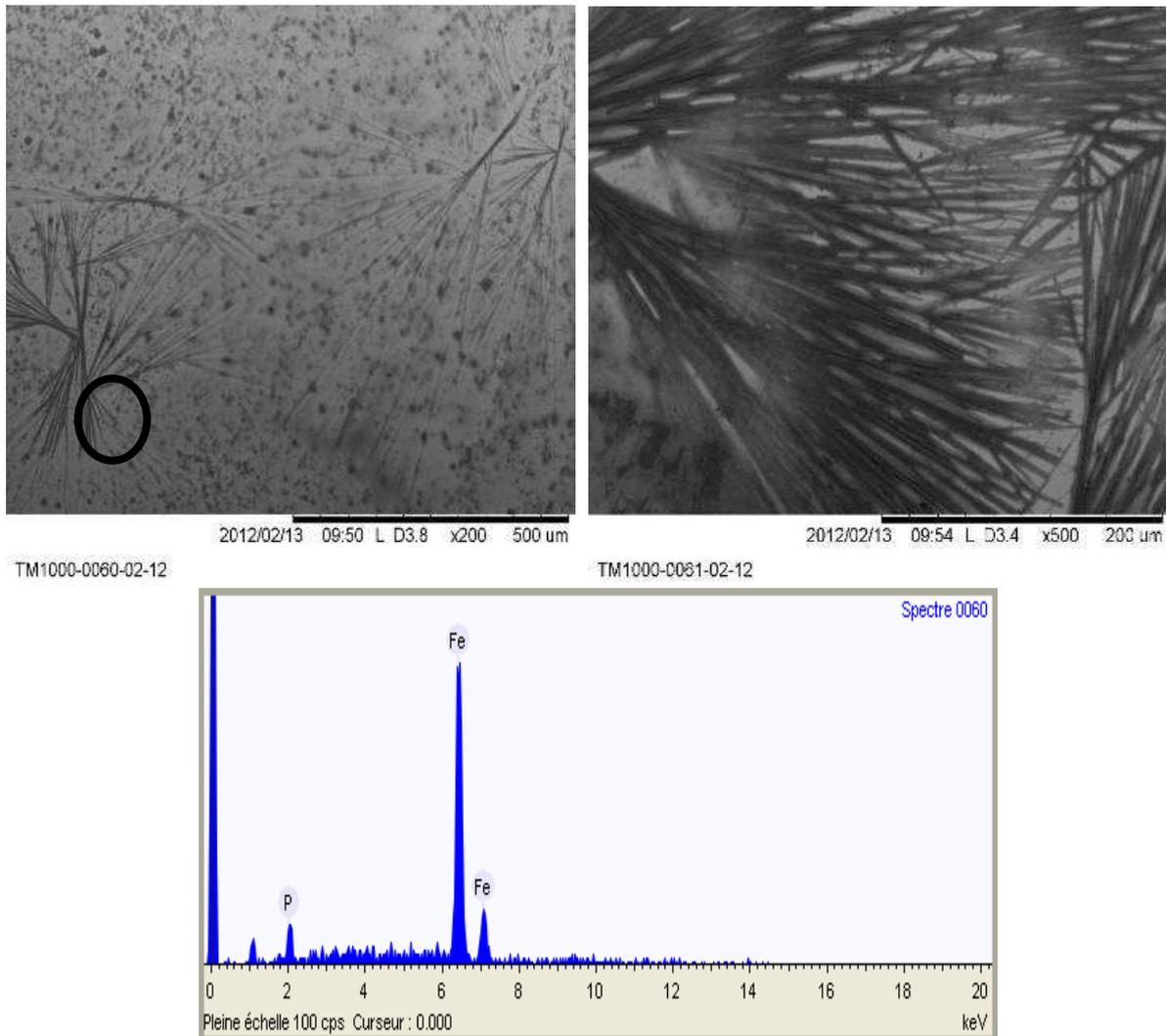


Figure 5.8: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_3PO_4 pendant 1 jour.

A travers l'analyse de la morphologie de la surface de l'acier immergé dans 1M Na_3PO_4 pendant 1 jour, on remarque que le film inhibiteur formé sur la surface de l'acier se présente sous forme d'aiguilles superposées.

On assiste pendant cette période d'immersion au début de la formation d'une structure cristalline compacte de roses de sable. La morphologie de la surface observée met en évidence une distribution homogène de la forme et de la taille des cristaux (Fig5.8); couvrant d'une façon homogène toute la surface de l'acier; indiquant ainsi une forte précipitation des ions inhibiteurs ce qui justifie l'action inhibitrice des phosphates déjà démontré par mesures gravimétriques et électrochimiques dans les chapitres précédents.

L'analyse EDX réalisée sur la surface révèle la présence du phosphate et d'un pic signalé sur l'ion de fer.

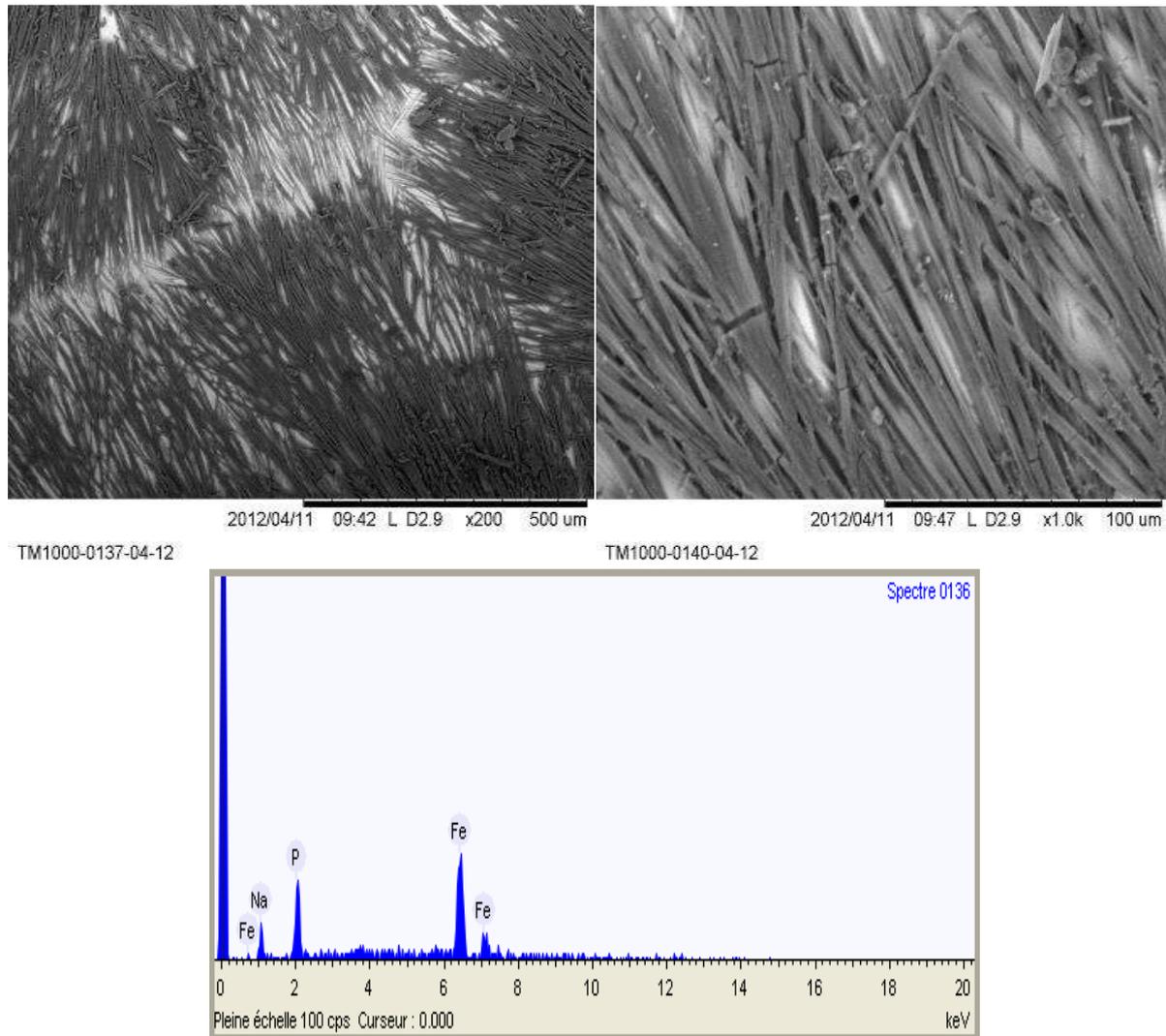


Figure 5.9: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_3PO_4 pendant 7 jours.

L'analyse optique réalisée sur l'acier immergé pendant 7j dans la solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 (Fig. 5.9), montre de manière claire, la morphologie d'une structure uniforme d'aiguilles rassemblées recouvrant ainsi toute la surface du métal. Le cliché de cet échantillon met en évidence une distribution homogène de la forme et de la taille des cristaux.

Le spectre d'une zone examinée de cette surface a mis en évidence l'existence de pics de fer, de phosphate et de sodium, l'action inhibitrice est du essentiellement à la précipitation d'ions phosphates uniformément rassemblés en formant une couche d'aiguilles associées protégeant ainsi le métal de la corrosion.

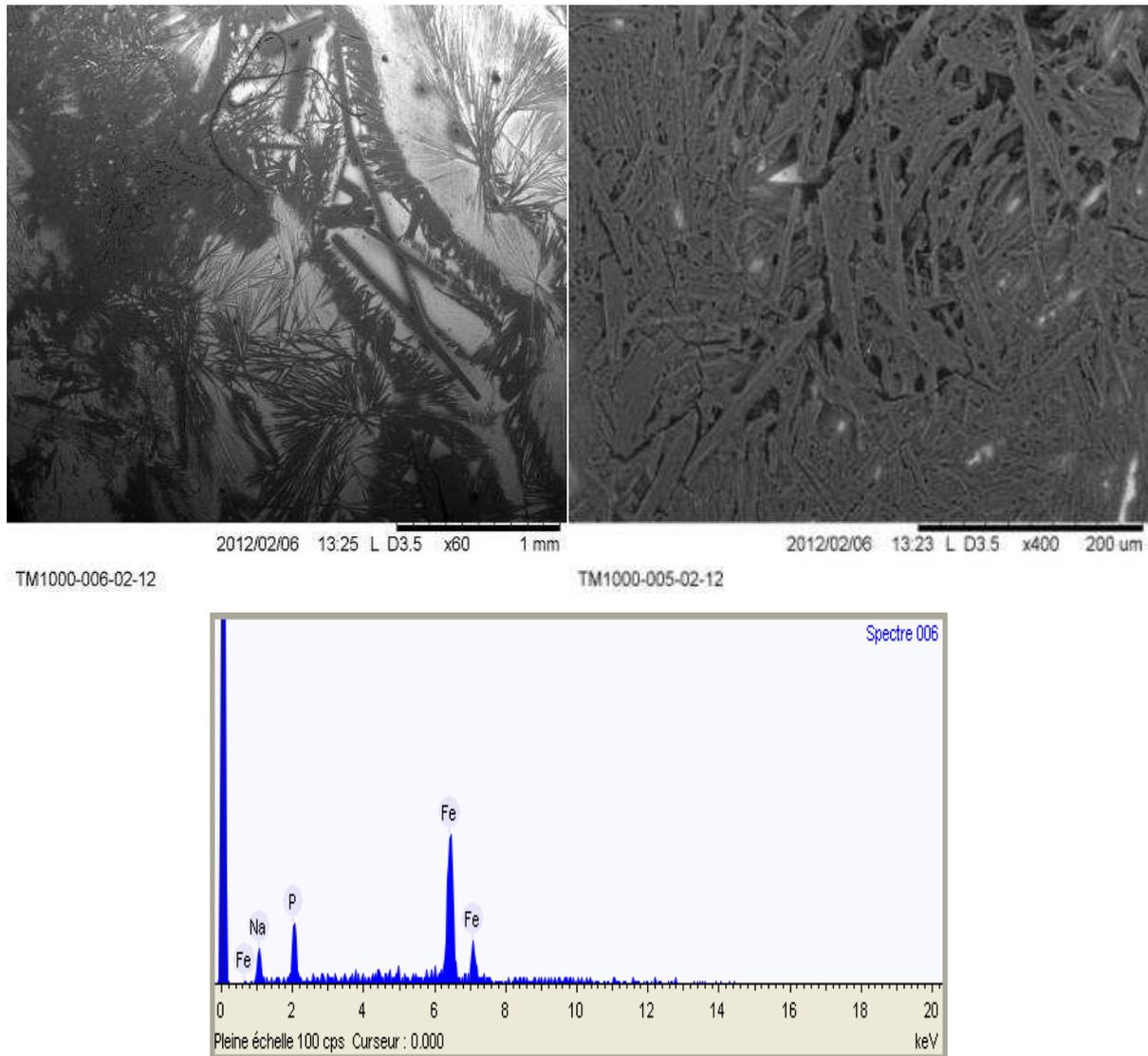


Figure 5.10: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_3PO_4 pendant 14 jours.

L'analyse de la morphologie de l'acier prétraité pendant 14 jours dans 1M Na_3PO_4 (voir Fig. 5.10) montre le début du détachement des liaisons rassemblant les aiguilles. Par conséquent, le film aciculaire d'aiguilles communément rassemblées commence à s'alanguir. L'adsorption des molécules inhibitrices est régit par chimisorption, puisqu'on assiste à la formation d'une couche de film compacte à 1j, à plus larges temps d'immersion d'autres molécules inhibitrices tendent à s'adsorber en surface, elles affrontent les molécules initiales formant le film, et par attraction elles tendent à les détacher de la surface en créant ainsi un vide de quelques nanomètres. Ce qu'on remarque à plus grand grossissement. Le film commence ainsi à s'ammolir [Bis, 04].

Le spectre EDX réalisé sur une zone de ce revêtement, révèle l'existence de pics de fer, phosphore et de sodium respectivement en pourcentage massique attribué à l'adsorption des ions inhibiteurs en surface.

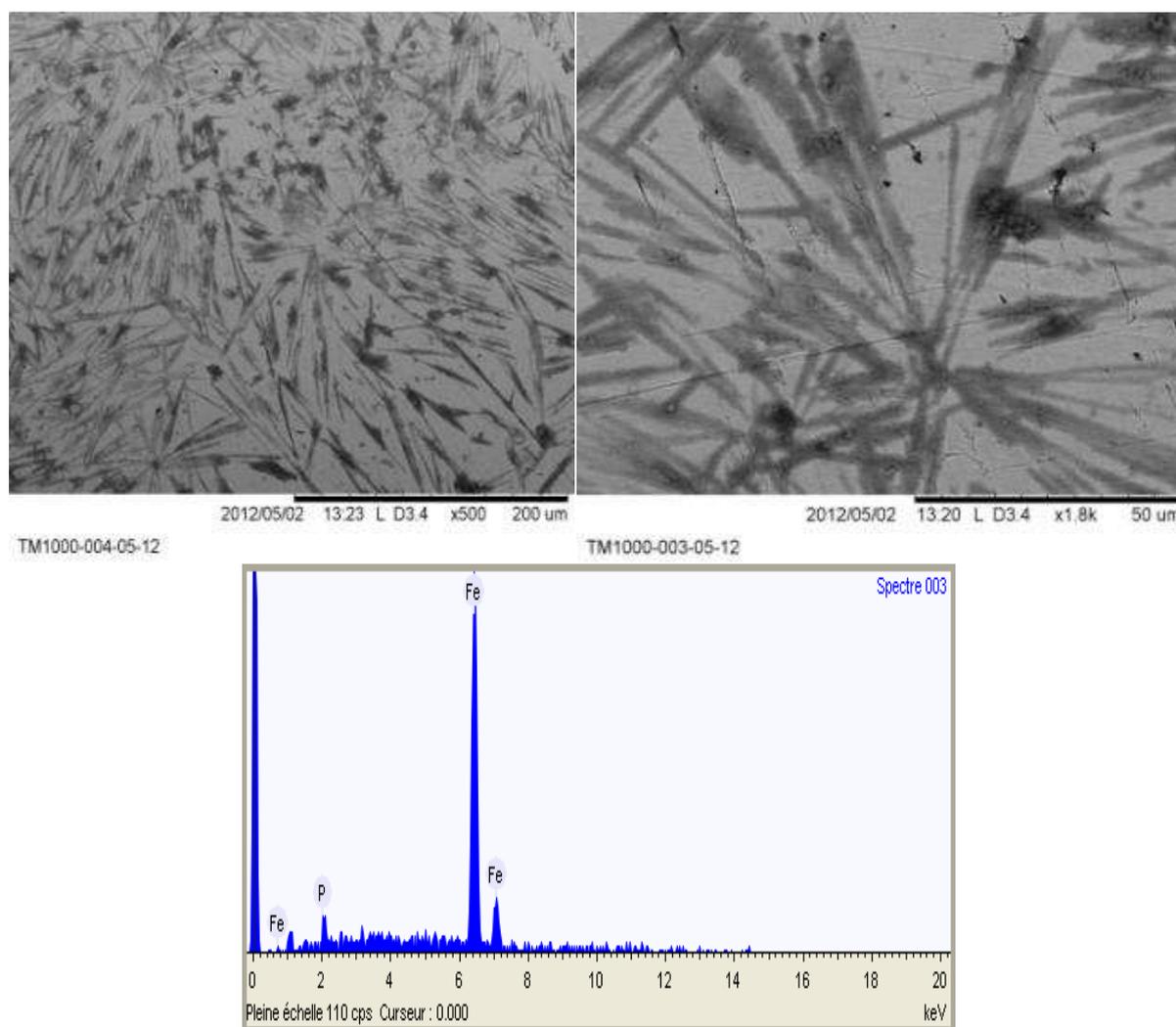


Figure 5.11: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M Na_3PO_4 pendant 28 jours

Sur la figure 5.11, on constate que la morphologie de la surface du film inhibiteur formé après une durée d'immersion de 28j dans 1M Na_3PO_4 s'apparente à celle d'une durée de 1 jour. Le spectre EDX réalisé sur cette zone, a mis en évidence l'existence de pics de fer en teneur plus importante par rapport au phosphore qui se présente en faible quantité.

Le tableau 5.3 récapitule le pourcentage massique des éléments formant le film inhibiteur après les différentes durées d'immersion.

Tableau 5.3: Pourcentage massique d'éléments dans la zone analysée (Immersion dans 1M Na_3PO_4)

<i>Durée d'immersion (jours)</i>	<i>Éléments (% massique)</i>		
	<i>P</i>	<i>Na</i>	<i>Fe</i>
1	2,5	/	97,5
7	11,7	15,9	72,4
14	7,7	11,6	80,7
28	1,9	/	98,1

La figure 5.12 présente le pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M Na₃PO₄.

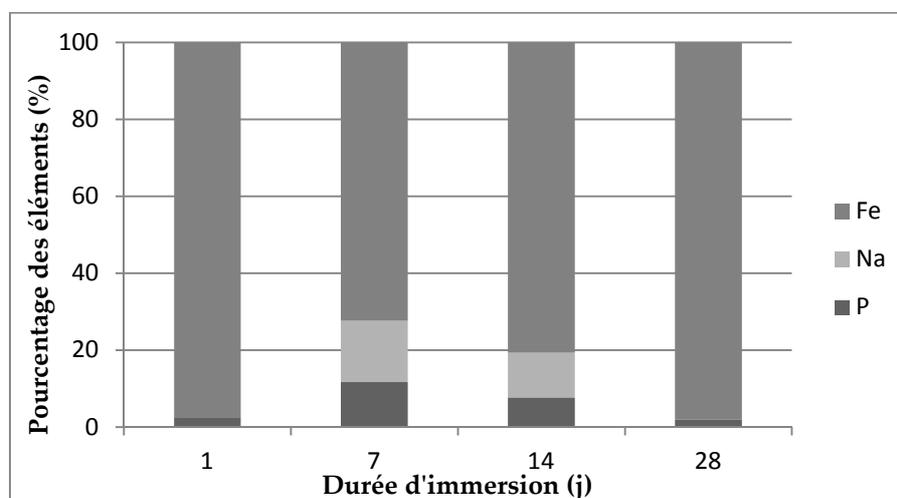


Figure 5.12: Pourcentage massique des éléments constituant la zone analysée pendant les différentes durées d'immersion dans 1M Na₃PO₄.

On signale la précipitation d'ions phosphores qui se combinent à leur tour avec l'oxygène dissous pour former les ions phosphates responsables de l'action inhibitrice. En revanche, les ions Na⁺ ne sont pas présents aux échéances : 1 et 28 jours; ce qui justifie que le film inhibiteur est d'autant plus compact grâce à l'adsorption des ions inhibiteurs PO₄⁻³ pendant 1j et 28j.

Par ailleurs, à 7j et 14j, il reste encore quelques zones de surfaces actives suite au détachement des molécules et par conséquent les ions Na⁺ tendent à précipiter en surface. C'est pour cela que l'on détecte leur présence sur la zone analysée. Les ions Na⁺ forment des liaisons avec les chlorures libres pour donner du NaCl qui amorce la corrosion par pique. Ces ions Na⁺ n'ont pas été détectés pour une durée d'immersion de 1j.

5.4.4.2 Analyse de la surface de l'acier immergé pendant 14j dans des solutions à Blancs

L'analyse de la morphologie de la surface de l'acier immergé pendant 14 jours dans les trois milieux d'étude en absence d'inhibiteurs a été réalisée afin de comparer les résultats obtenus en présence d'inhibiteurs et mettre en exergue son utilité.

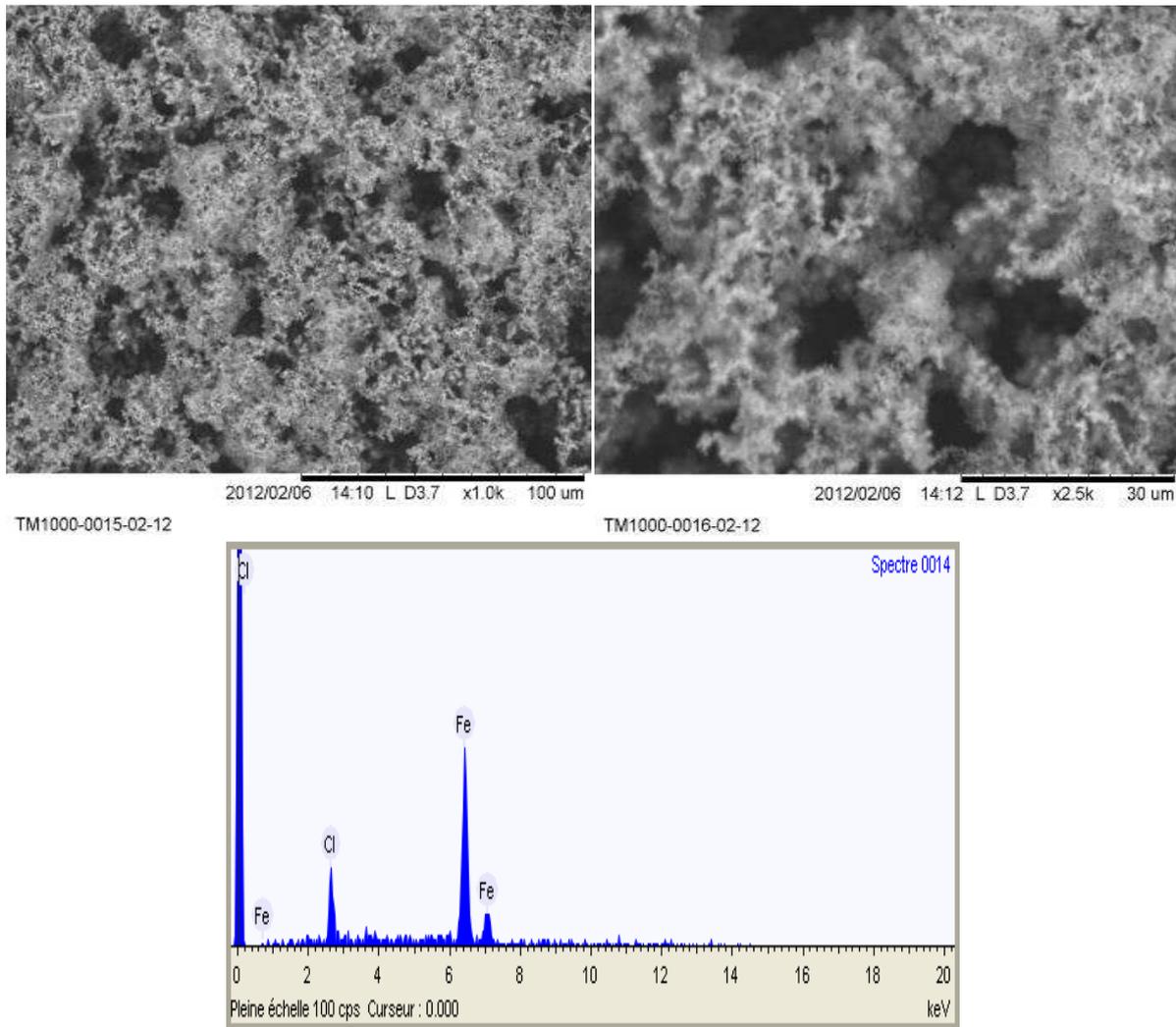


Figure 5.13: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu 1 en absence d'inhibiteurs (14 j)

La figure 5.13 illustre la morphologie de la surface de l'acier exposé à une solution agressive pendant 14 jours. On observe le dépôt de produits de corrosion sous forme d'agglomérats polycristallins. Les cristaux forment des gerbes plus communément appelées "roses des sables". Cette couche d'oxyde développée sur la surface de l'acier n'est pas homogène présentant un dépôt filamenteux. Des piqûres y ont été observées, témoignant de la susceptibilité du substrat métallique à une corrosion localisée. Les échantillons ont été corrodés de façon concluante.

L'analyse EDX réalisée sur cette zone, révèle la présence de pics de chlorures et de fer. Ceci doit correspondre à la structure d'un composé d'oxydes ferrihydratés (couleur jaunâtre) et des chlorures ferriques.

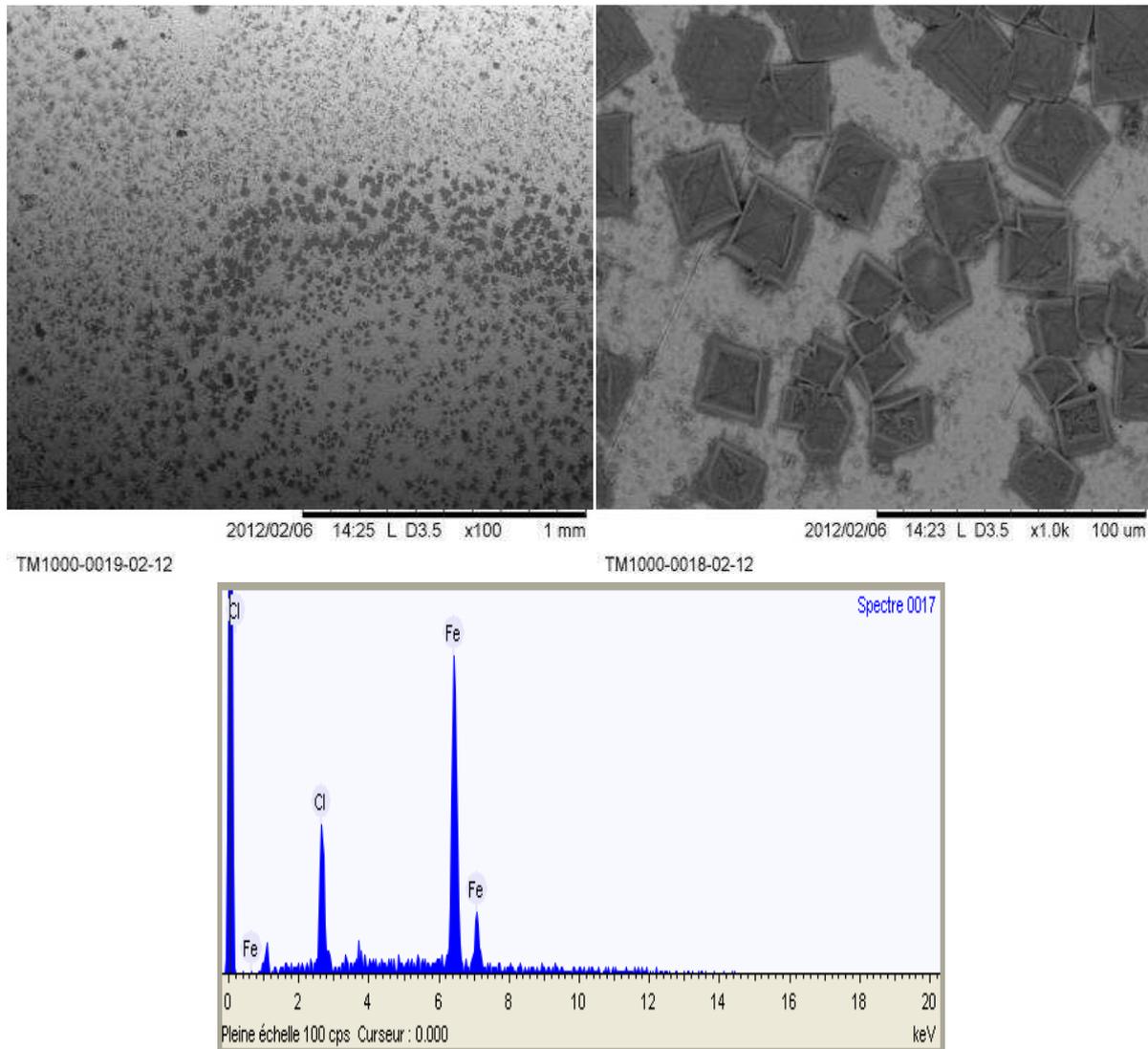


Figure 5.14: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu 2 en absence d'inhibiteurs (14 j)

En présence d'un milieu alcalin contaminé par les chlorures (cas des milieux 2 et 3), les figures 5.14 et 5.15, révèlent une fine couche protectrice constituée de produits blancs, à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Si la corrosion est due à une forte teneur en chlorures en plus des produits usuels, de l'alkaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) peut être présente [Sri, 08]. A plus grand grossissement, on constate la présence de petits précipités blancs cubiques sur la surface de l'acier qui correspondent aux chlorures de sodium. La présence de NaCl sous forme de cristaux cubiques confirme que le film bloque l'attaque de la surface de l'acier par les chlorures.

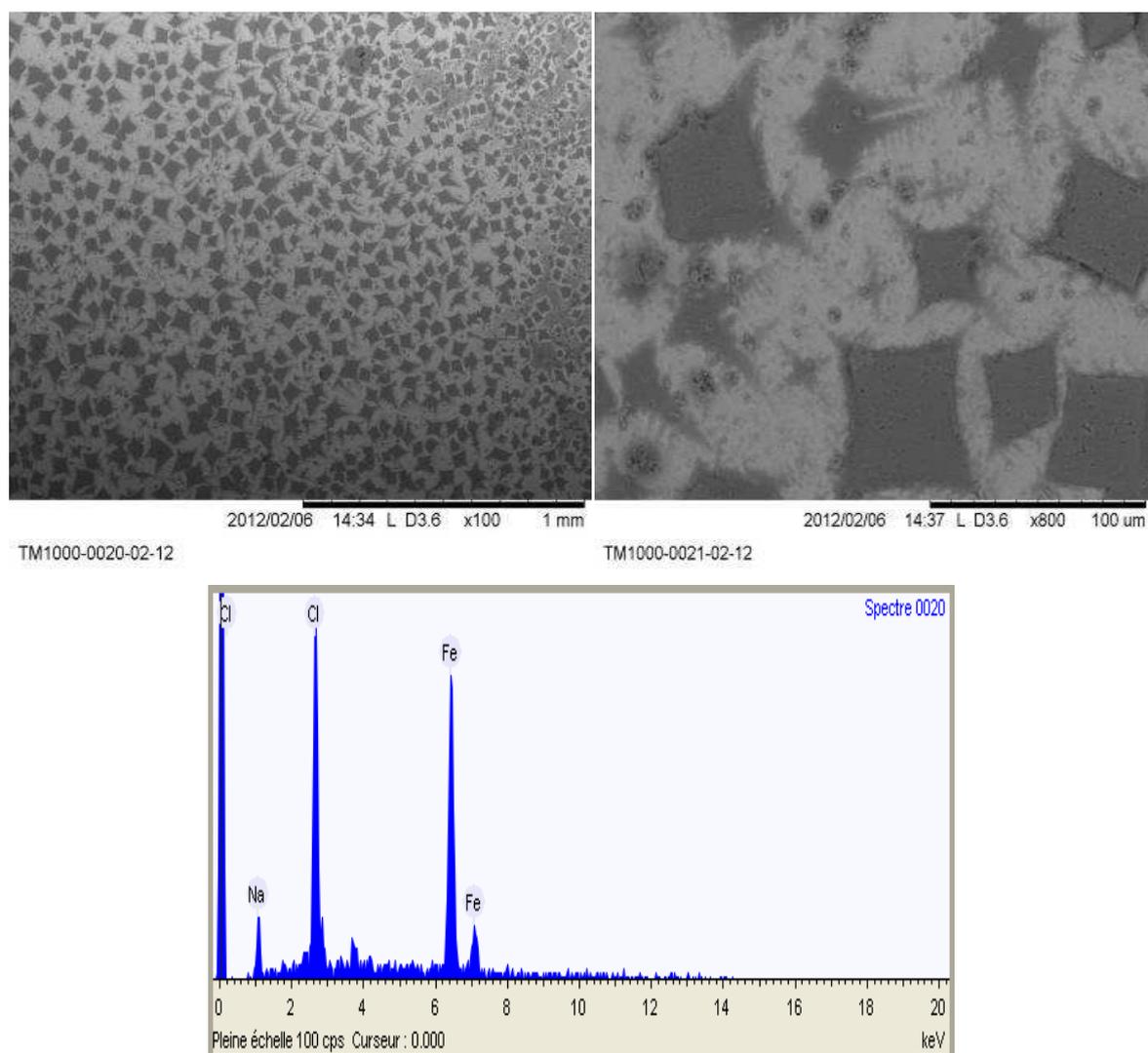


Figure 5.15: MEB et EDX de l'acier immergé dans le Milieu 3 en absence d'inhibiteurs (14 j)

L'analyse EDX réalisée sur une zone de l'acier a montré la présence de pics de chlorure et de fer. Le spectre EDX révèle essentiellement l'existence de pics de fer, de chlorure et de sodium. Un résultat similaire a été obtenu dans les tests réalisés par Srisuwan [Sri, 08], il a déduit que la présence de NaCl laisse suggérer que le film inhibiteur formé grâce à l'alcalinité du milieu bloque l'attaque par les ions chlorures.

5.5 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monohydrogénophosphate de potassium K_2HPO_4

5.5.1 Courbes de Stabilisation OCP

La figure 5.16 présente les courbes de stabilisation du potentiel de corrosion en fonction du temps pour un acier prétraité à différentes durées d'immersion dans une solution inhibitrice molaire 1M K_2HPO_4 et immergé ensuite dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte qui correspond aux trois milieux d'étude.

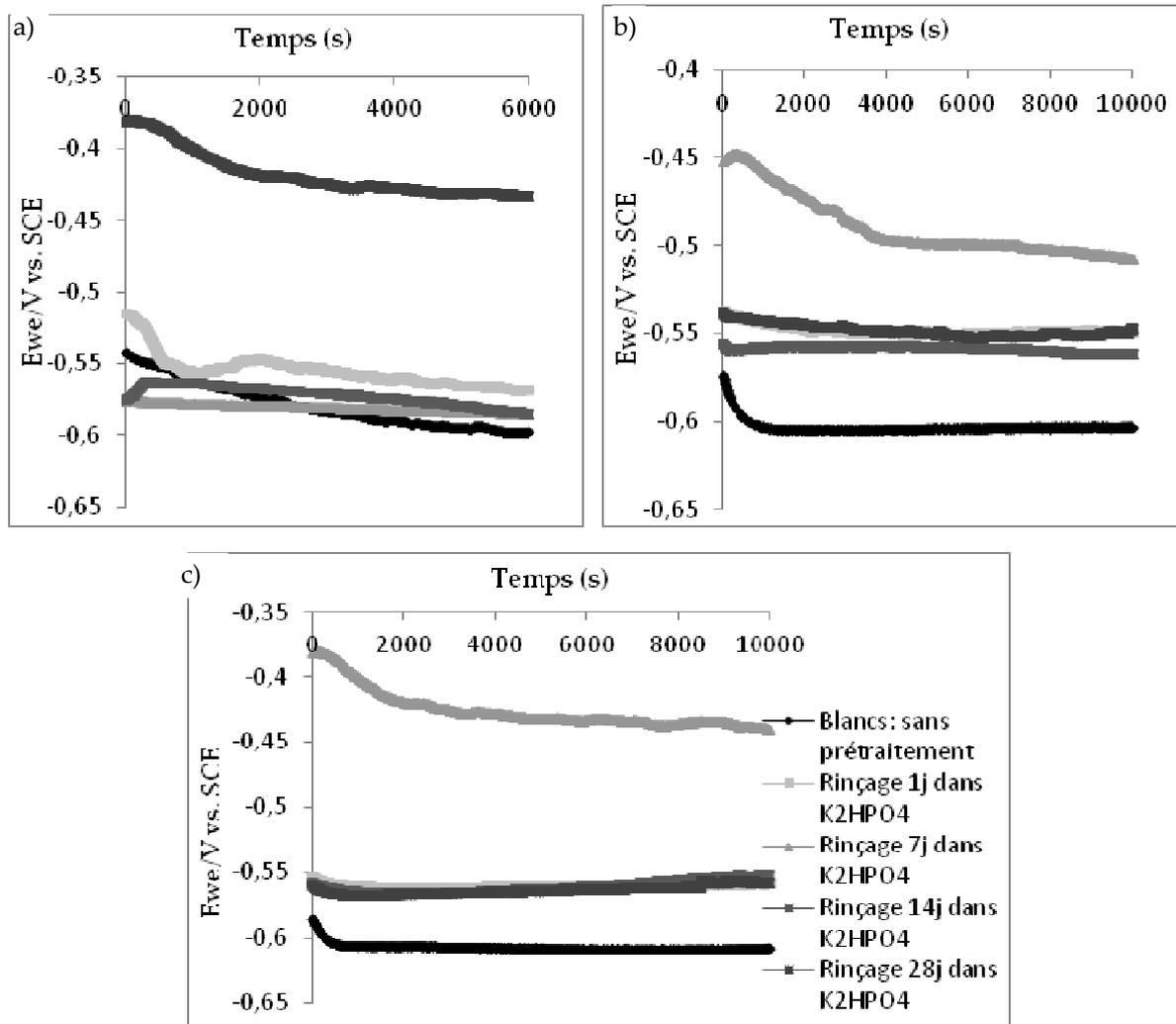


Figure 5.16: Courbes OCP par durées d'immersion dans 1M K₂HPO₄
a) Milieu1, b) Milieu2, c) Milieu3.

On constate que, E_{ocp} est différent dans les trois milieux. En effet, dans les milieux alcalins 2 et 3 contaminés par les chlorures, le potentiel de corrosion se stabilise vers des valeurs plus positives -500 et -450 mV respectivement pour les aciers immergés pendant 7 jours dans la solution inhibitrice molaire 1M K₂HPO₄. Par ailleurs, dans le milieu 1 simulant la méditerranée, on constate que le potentiel se stabilise autour d'une valeur de -430 mV pour une durée de rinçage de 28 jours dans la solution inhibitrice molaire.

De légères fluctuations sont observées sur la figure 5.16.a pour une durée d'immersion de 1 jour, dues aux réactions d'interférence métal/solution. Ces fluctuations semblent être liées à l'instabilité du film formé sur la surface de l'échantillon [Sim, 08]. Ce mécanisme se traduit généralement dans des solutions corrosives et se stabilise par le temps selon le mécanisme d'inhibition. Aussi, sur la fig. 5.16.b et c, on assiste à des mécanismes presque similaires.

On remarque sur la figure 5.16.c que les potentiels se stabilisent autour de la même valeur qui est de l'ordre de -550 mV pour des durées d'immersion de 1, 14 et 28 jours ; tandis que pour la durée d'immersion de 7 jours, E_{ocp} reste autour de la valeur de -450 mV.

Les diagrammes d'impédance électrochimique et courbes de polarisation linéaires nous fourniront des détails sur l'aspect de l'inhibition pour les différentes durées d'immersion préconisées.

5.5.2 Diagrammes de Polarisation linéaire

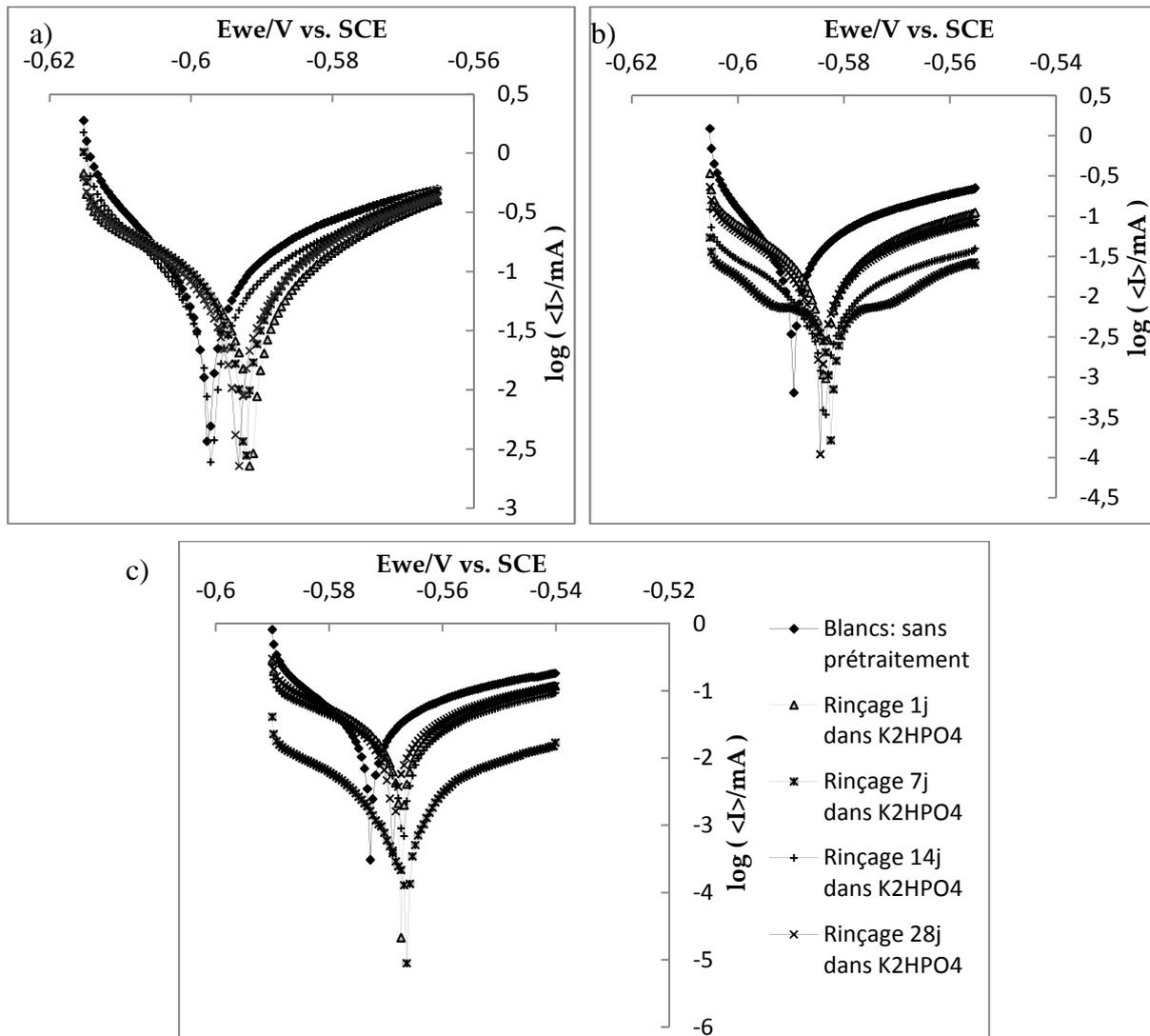


Figure 5.17: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans 1M K_2HPO_4
a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

La figure 5.17 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion 1, 7, 14 et 28 jours dans une solution inhibitrice à 1M de K_2HPO_4 .

Le tableau 5.4, regroupe les valeurs des paramètres de corrosion extrapolées à partir des courbes de polarisation linéaire (fig. 5.17).

Tableau 5.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion.

Milieu	Durée d'immersion (jours)	E _{ocp} (mV)	E _{cor} (mV)	I _{cor} (μA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	C _{corr} (mppy)	E _{li} (%)
Milieu 1	Blanc	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
	1	-568,967	-591,719	3,55	3,4	5,4	0,105	71,12
	7	-585,254	-592,151	3,682	3,6	5	0,108	70,05
	14	-585,964	-597,228	4,853	5,2	6,2	0,141	60,52
	28	-432,739	-593,204	4,193	4,5	4,6	0,119	65,90
Milieu 2	Blanc	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
	1	-548,097	-583,933	2,568	4,3	4,2	0,031	60
	7	-511,494	-582,465	1,844	9,1	6,4	0,022	71,28
	14	-562,194	-583,413	1,949	6,1	7,2	0,025	69,64
	28	-549,459	-584,448	3,283	6,6	6,9	0,040	48,86
Milieu 3	Blanc	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
	1	-558,871	-567,305	2,249	4,9	4,9	0,031	47,95
	7	-442,305	-566,296	0,266	7,3	5,9	0,00327	93,84
	14	-551,629	-566,792	2,101	5	5	0,026	51,37
	28	-557,873	-568,78	2,435	5,2	5,4	0,054	43,65

Dans le milieu 1, on voit que l'efficacité inhibitrice maximale (71%) correspond à la durée d'immersion de 1 jour avec le courant de corrosion le plus faible. Tandis que dans les milieux 2 et 3, il faut attendre 7 jours pour obtenir la meilleure performance, respectivement 71 et 94%. L'hypothèse donnée par Etteyeb [Ett, 07] est donc confirmée à un certain degré puisque nous assistons après ce stade à d'autres mécanismes plus complexes. La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible de nous donner des informations supplémentaires qui illustrent le mécanisme mis en jeu entre l'interface métal/électrolyte.

5.5.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

5.5.3.1 Diagrammes de Niquist Impédance

La figure 5.18 présente les diagrammes de Niquist impédance de l'acier immergé respectivement dans les trois milieux d'étude et à différentes durées d'immersion 1, 7 14 et 28 jours dans une solution inhibitrice à 1M de K₂HPO₄.

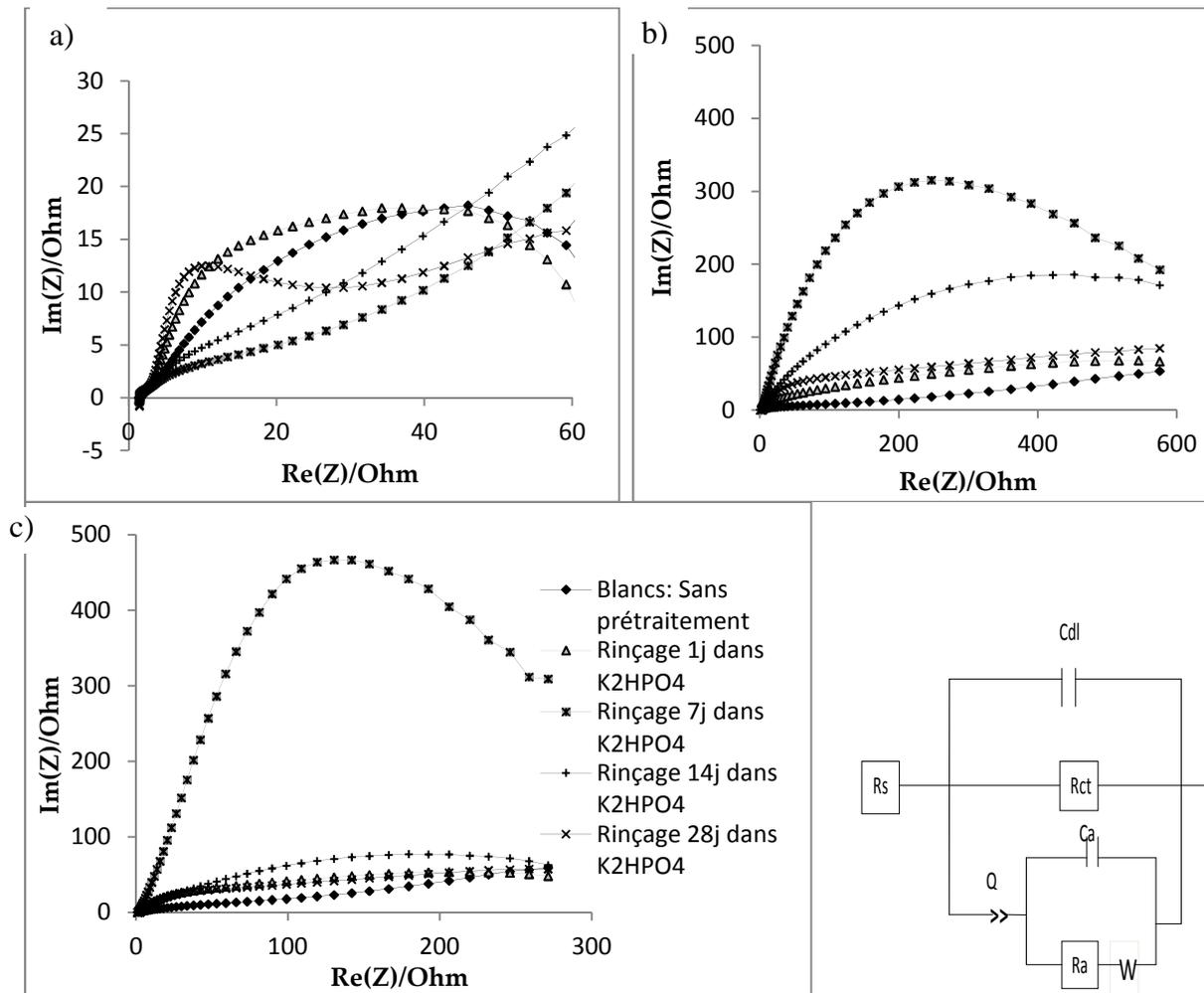
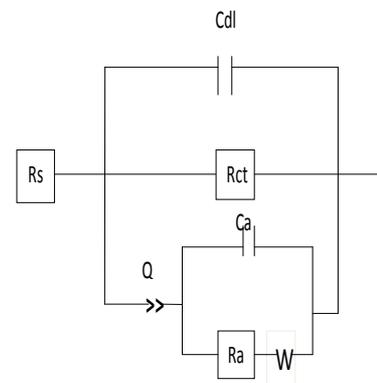


Figure 5.18: Courbes de Niquist impédance de l'acier durées d'immersions dans K₂HPO₄. dans a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

Figure 5.19: Circuit électrique par équivalent



En comparant avec les échantillons sans prétraitement (Fig. 5.18.a), on constate l'existence de deux segments visibles pour une durée de rinçage de 28 jours relatifs à deux phases distinctes à cause des réactions évoluées sur la surface du métal [Sar, 02(a)].

Sur la figure 5.18.b, le spectre d'impédance à une durée d'immersion de 7j montre l'existence de deux arcs visibles dans le domaine de basses fréquences, la résistance de transfert de charge est élevée, puis, on assiste à des transformations dans la morphologie de la surface due aux réactions chimiques qui évoluent au cours du processus corrosion – inhibition. Ce phénomène lié à l'existence de deux arcs peut être attribué à un processus de diffusion de l'impédance avec la formation d'une épaisseur finie de couche de diffusion [Ett, 07]. Pour les durées d'immersion de 7 et 14 jours, le premier arc n'est pas très visible dans le domaine des basses fréquences, ce mécanisme reflète l'existence de deux processus qui sont l'adsorption des ions inhibiteurs et la formation du film passif.

Le circuit électrique équivalent utilisé pour la configuration de ce système sous la forme : $R_s + C_{dl}/R_{ct}/(Q + R_a + W)$ représenté par la figure 5.19.

D'après le circuit électrique équivalent illustrant les mécanismes mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion d'un acier prétraité à différentes durées d'immersion dans une concentration inhibitrice molaire 1M K_2HPO_4 dans les trois milieux d'étude ; on signale l'existence d'une résistance d'adsorption qui peut être appelée dans notre mode d'inhibition une résistance du film formée associée à une capacité du film « Ca ». On remarque aussi à travers ce circuit équivalent explicitant l'état du système global, l'existence en plus des résistances (R), des capacités (C), des impédances de diffusion connue sous le nom d'impédance de Warburg (élément de Warburg ou W) pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion.

Tableau 5.5: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion.

	Durée d'immersion (jours)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F.cm ⁻²)	R_a ($\Omega.cm^2$)	C_a (F.cm ⁻²)	Q (F.s ⁻¹)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	EI _{Rt} (%)
Milieu 1	<i>Blanc</i>	103,8	107	0,067	/	/	/	/	/
	1	329,7	344,38	0,034	1,37	2,444	0,012	54,35	68,93
	7	301,2	306,85	0,044	24,61	0,672	0,052	3,278	65,13
	14	285,9	301,15	0,047	24,62	0,604	0,036	5,017	64,47
	28	232,4	234,49	0,049	27,45	0,407	5,73E-3	42,47	54,37
Milieu 2	<i>Blanc</i>	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/	/
	1	282,4	308,49	0,058	0,844	96,3E-3	8,22E-3	111,3	60,68
	7	465,2	550,36	0,041	0,909	65,76E-3	0,908E-3	938,9	77,96
	14	280,6	285,88	0,044	72,86	0,207	0,029	74,21	57,57
	28	391,3	394,34	0,042	1,065	0,139E-3	5,628E-3	85,44	69,24
Milieu 3	<i>Blanc</i>	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/	/
	1	395,5	398,06	0,048	0,831	0,125E-3	6,313E-3	107,8	67,04
	7	502,4	519,60	0,045	1,353	0,716E-3	0,622E-3	160,4	74,75
	14	216,2	260,63	0,049	95,49	0,149	0,015	26,44	49,66
	28	398,7	404,69	0,046	28,02	1,894E-3	0,011	81,68	67,58

Le tableau 5.5 regroupe les différents paramètres qui ont été extrapolés des résultats expérimentaux à partir des diagrammes avec les valeurs calculées à partir du circuit équivalent. L'évolution de la résistance de transfert de charge est un indicateur du taux de

corrosion, R_{ct} est élevée pour une durée d'immersion dans la solution inhibitrice de K_2HPO_4 de 1 jour testé ensuite dans Milieu 1, dans les deux autres Milieux 2 et 3, elle est maximale pour une période d'immersion de 7 jours. ce qui justifie le pouvoir protecteur procuré par le prétraitement des aciers.

On constate que la résistance de l'électrolyte R_s diminue légèrement, la solution devient plus conductive [Dho, 03], les résistances de transfert de charge augmentent tandis que les valeurs de la capacité double couche du film diminuent. On assiste après à des réactions plus complexes, et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente à nouveau à une durée de rinçage de 28 jours dans les milieux 2 et 3.

La diminution de C_{dl} résulte de la diminution de la constante diélectrique locale [Ben, 07], et par conséquent à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode dans les trois milieux d'étude [Mur, 00].

La meilleure inhibition a été signalée dans les milieux 2 (78%) et 3 (75%) pour une durée d'immersion de 7j dans la solution inhibitrice molaire 1M K_2HPO_4 . Dans le milieu 1, l'efficacité maximale a été enregistrée à 1j d'immersion (69%).

L'impédance de diffusion connue sous le nom d'impédance de Warburg est incluse au circuit équivalent afin de décrire le mécanisme réactionnel en surface du métal. Cette impédance définit la nature de l'inhibition, qui est dans ce cas de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Une capacité d'élément CPE est additionnée au système afin d'ajuster les paramètres réactionnels, elle tient compte du phénomène réel comme la nature de l'interface de l'électrode ou l'hétérogénéité de la surface de l'acier. Cette dispersion de fréquence peut être reliée soit à un phénomène de diffusion lent ou à un processus d'adsorption lent, soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat [Jor, 07].

5.5.3.2 Diagrammes de Bode – Angle de phase

La figure 5.20 présente les diagrammes de Bode impédance et Angles de phase de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice à 1M de K_2HPO_4 .

D'après la figure 5.20.a, la résistance de transfert de charge est élevée pour une durée d'immersion de 1 jour dans le milieu1, suivi de la durée de rinçage de 28 jours où on remarque des fluctuations dans les auroles des fréquences élevées. L'allure de l'angle de phase indique l'existence de deux boucles superposées qui reflètent l'état du système global.

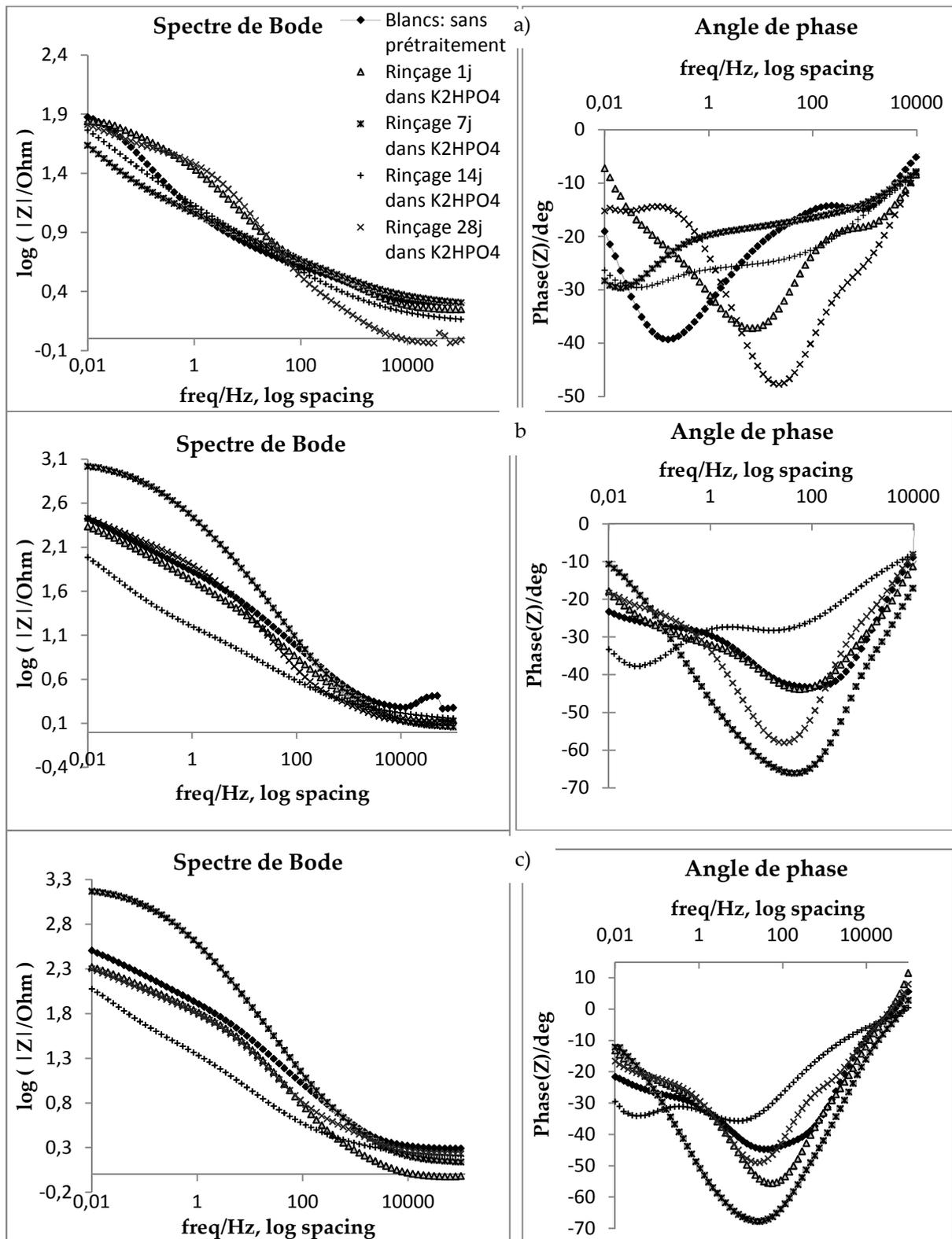


Figure 5.20: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion dans Na₃PO₄ dans les trois milieux a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

On remarque dans la figure 5.20.b et c, dans les basses fréquences, une augmentation des valeurs d'impédance pour une durée d'immersion de 7 jours, ensuite, elles commencent à diminuer indiquant une augmentation de l'activité de corrosion sur la surface de l'acier.

Cette augmentation initiale de l'impédance résulte de la présence d'un film passif en surface du métal comme conséquence de la nature alcaline des milieux 2 et 3. Cependant, avec le temps et en présence de chlorures, ce film devient instable et le processus de corrosion est initié menant à une diminution de l'impédance totale et l'angle de phase. L'allure de l'angle de phase dans la figure 5.20 suggère la présence de deux temps distincts constants superposés qui peuvent être décrits par le circuit équivalent présenté.

On remarque que pour le Milieu 1 une durée de rinçage de 1j procurera une meilleure inhibition, tandis que pour les Milieux 2et3 une durée de rinçage de 7j fournira une résistance élevée contre la corrosion.

5.5.4 Analyse MEB et EDX suivant les différentes durées d'immersion dans 1M K_2HPO_4

La morphologie de la structure de la surface de l'acier prétraité à différentes durées d'immersion 1, 7, 14 et 28j dans 1M K_2HPO_4 a été étudiée par méthodes analytiques incluant la microscopie électronique à balayage « MEB » et la diffraction des rayons X « DRX ».

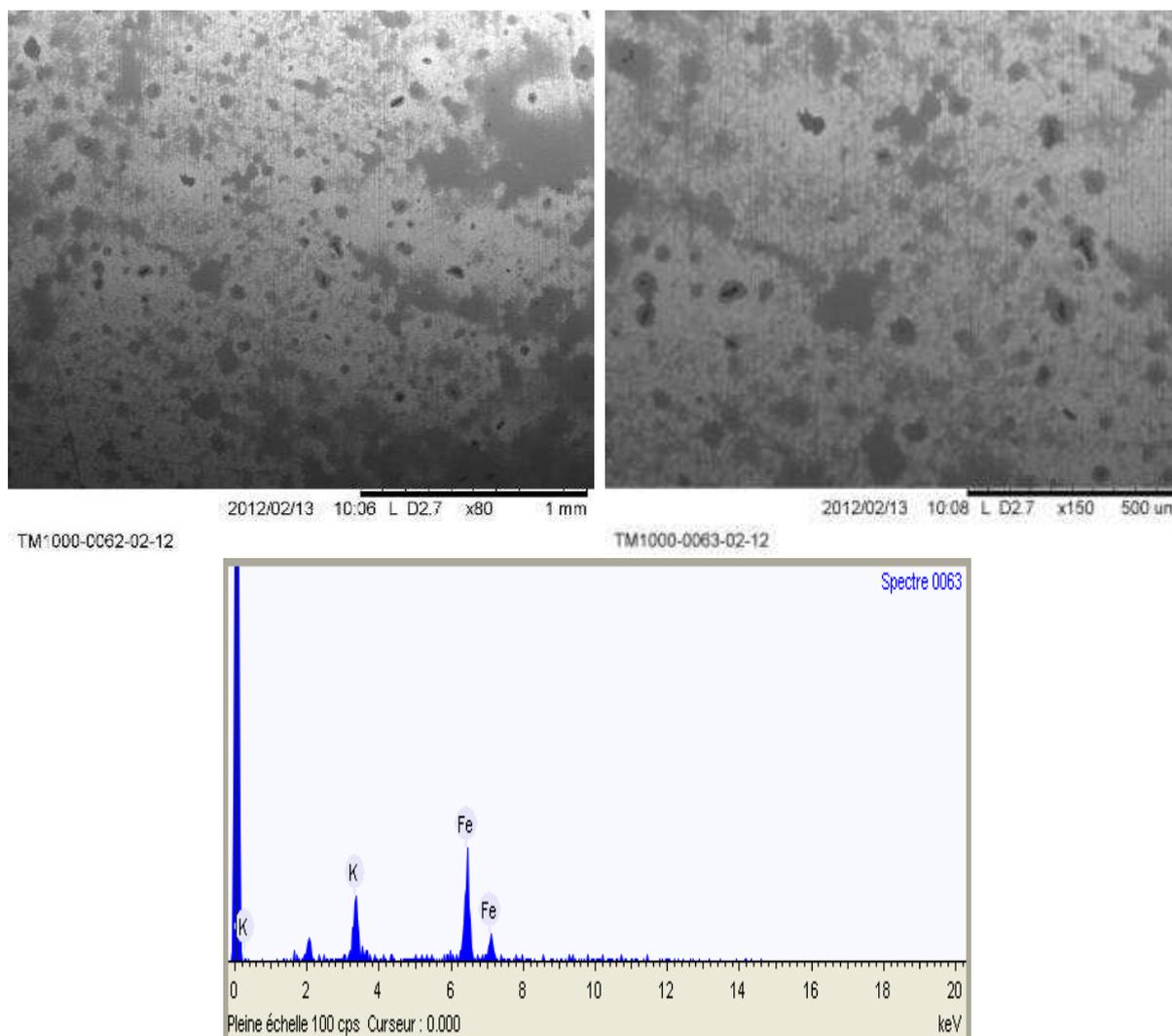


Figure 5.21: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 1 j.

La figure 5.21 présente la morphologie de la structure de surface de l'acier immergé pendant 1j dans 1M K_2HPO_4 , la couche inhibitrice apparaît homogène et recouvre totalement la surface de l'acier. On constate également la présence de nombreux pores formés par les bulles de dihydrogène libérés lors de l'immersion.

L'analyse EDX a permis de détecter les pics de fer et de potassium. On remarque que la précipitation de l'ion PO_4^{3-} n'a pas été examinée dans la zone analysée suggérant une adsorption discrétisée de l'inhibiteur sur la surface du métal.

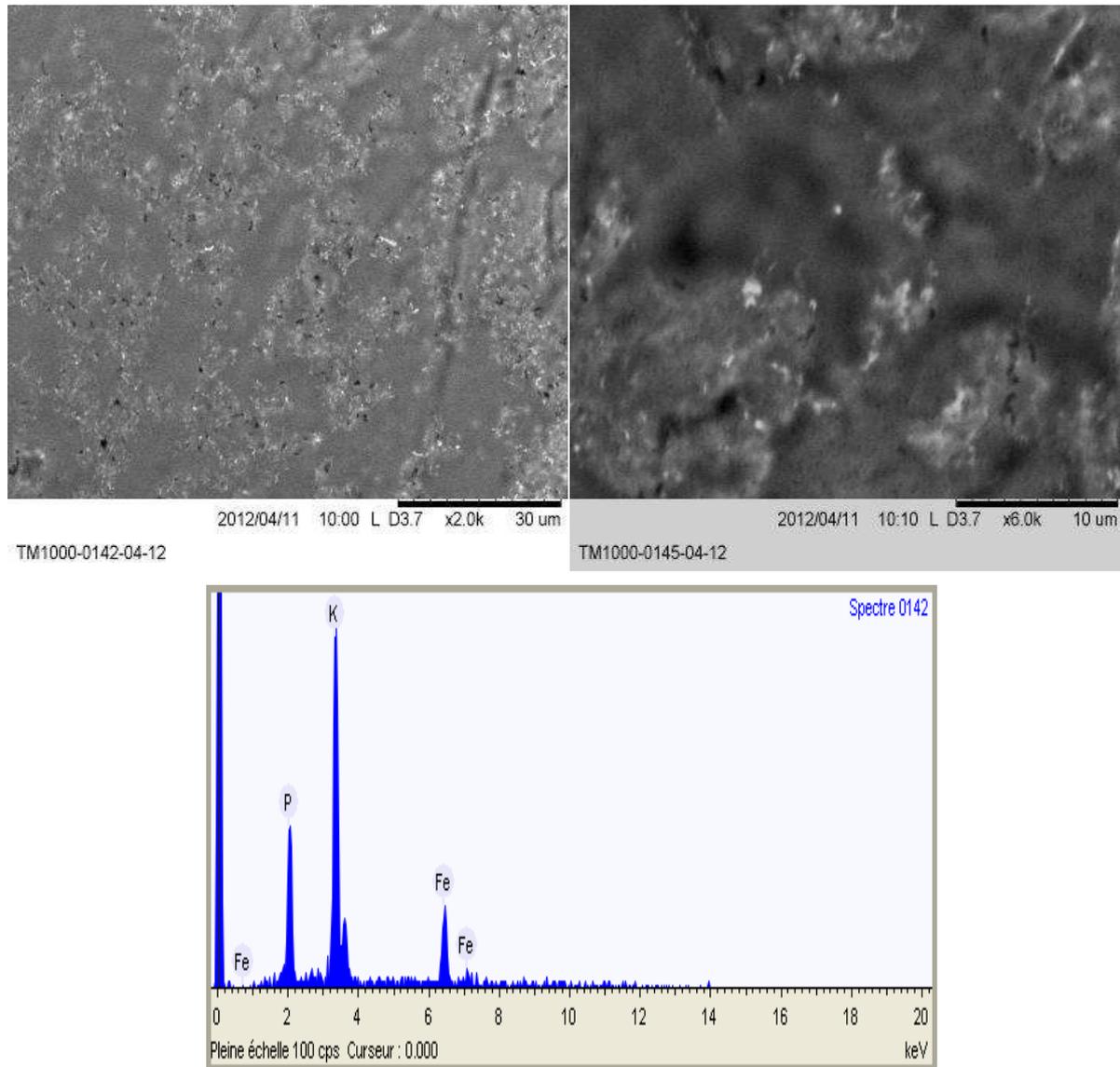


Figure 5.22: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 7 j.

La morphologie de la surface de l'acier après immersion de 7j dans 1M K_2HPO_4 indique (voir figure 5.22) la formation d'une couche uniforme d'un mélange poreux recouvrant uniformément toute la surface. A travers l'examen du spectre EDX d'une zone de cet acier, on détecte la présence de pics de potassium, de phosphate et de fer. On remarque un signal fort de potassium, attribué au revêtement sur la surface de l'acier par des atomes K^+ suite au

rinçage dans la solution molaire K_2HPO_4 . Par conséquent, le film formé en surface fournit à l'acier une double protection, en raison de l'action protectrice du mélange de deux pigments : le phosphate et le potassium.

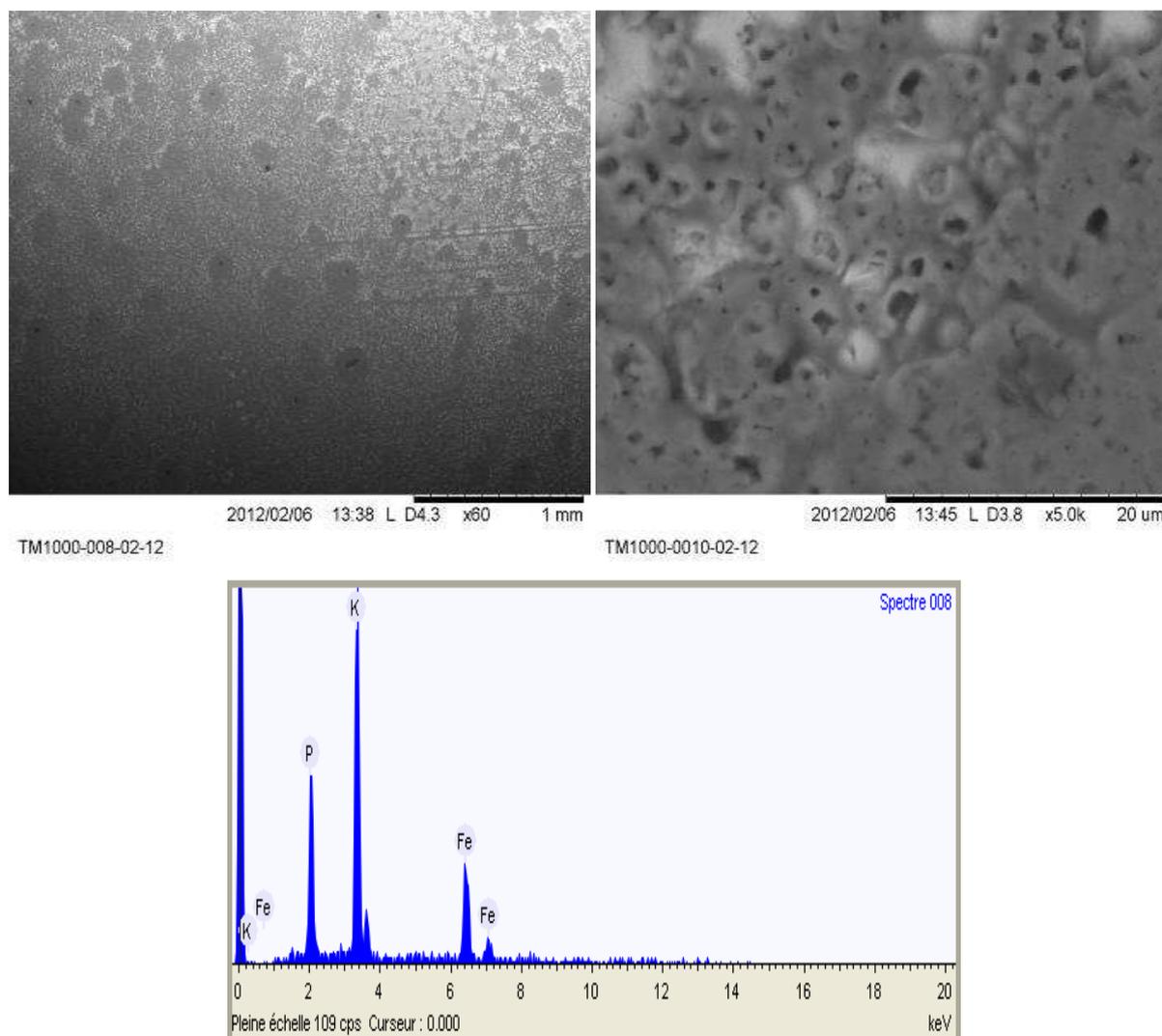


Figure 5.23: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 14j.

La figure 5.23 représente l'état microscopique de la surface de l'acier prétraité pendant 14j dans 1M K_2HPO_4 . On observe une structure poreuse riche en bulles réunies d'une façon compacte et homogène sous forme d'une mousse spongieuse.

L'analyse EDX révèle l'existence de pics de potassium, phosphore et de fer respectivement en pourcentage massique dans la zone analysée attribuée à l'adsorption des ions phosphates sur les produits de corrosion de l'acier.

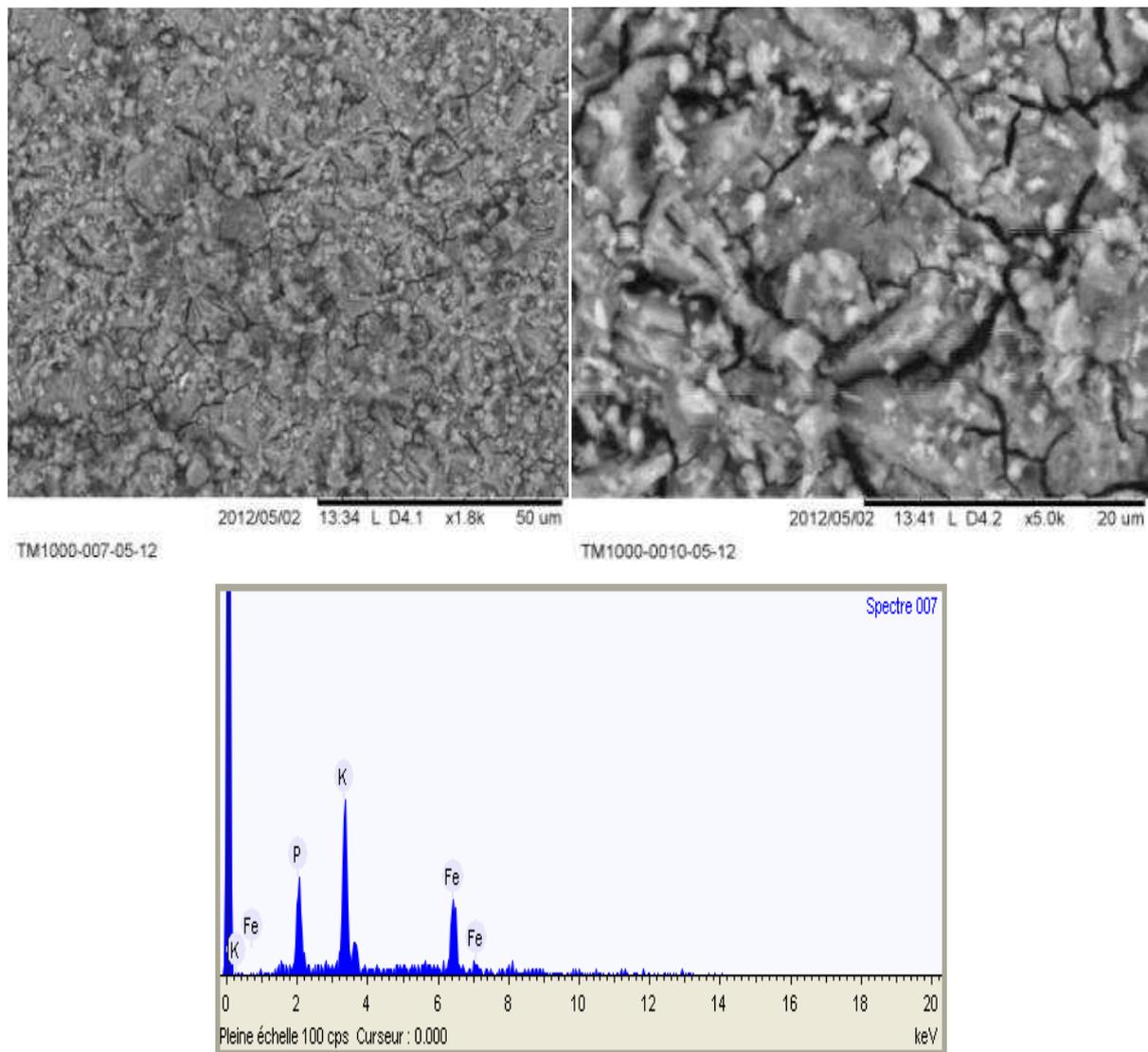


Figure 5.24: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M K_2HPO_4 pendant 28j.

La micrographie MEB du film formé après une durée d'immersion de 28j (Fig. 5.24), révèle la présence d'une structure cristalline amorphe couvrant la surface du métal incluant des précipités sous forme de nodules s'apparentant à des roses de sables.

A travers le cliché EDX, on remarque un signal fort de potassium, attribué au revêtement sur la surface de l'acier par des atomes K^+ suite au rinçage dans la solution molaire 1M K_2HPO_4 . Par conséquent, le film formé en surface offre à l'acier une double protection au même titre que la durée d'immersion de 14 jours.

Le tableau 5.6 rassemble le pourcentage massique des éléments formant le film inhibiteur après les différentes durées d'immersion.

Tableau 5.6: Pourcentage massique des éléments dans la zone analysée
(Immersion dans 1M K_2HPO_4)

<i>Durée d'immersion (jours)</i>	<i>Éléments (% massique)</i>		
	<i>K</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>
1	15,2	/	84,8
7	48,1	14,7	37,2
14	44,3	16,6	39,1
28	30,4	13,4	56,2

La figure 5.25 représente le pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M K_2HPO_4 .

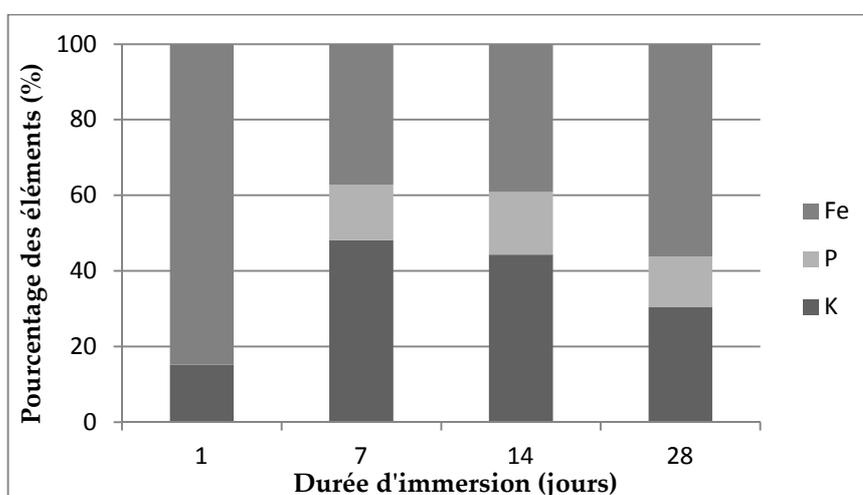


Figure 5.25: Pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M K_2HPO_4 .

La figure 5.25, montre une forte précipitation des ions de potassium et de phosphore pour une période de 7j d'immersion dans 1M K_2HPO_4 . Le rôle des ions K^+ a été démontré par des études antérieures, ils conduisent à la formation d'un revêtement inhibiteur sur la surface du métal [Gol, 05]. Sans oublier le rôle primordial des ions phosphate dans le processus global de l'inhibition de la corrosion [Dho, 03].

5.6 Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier par le Monofluorophosphate de sodium Na_2PO_3F

5.6.1 Courbes de Stabilisation OCP

La figure 5.26 illustrent les courbes de stabilisation du potentiel de corrosion E_{ocp} en fonction du temps de l'acier immergé à différentes durées d'immersion 1, 7, 14 et 28j dans des solutions inhibitrices molaires 1M de Na_2PO_3F et ensuite testé dans les trois milieux d'étude.

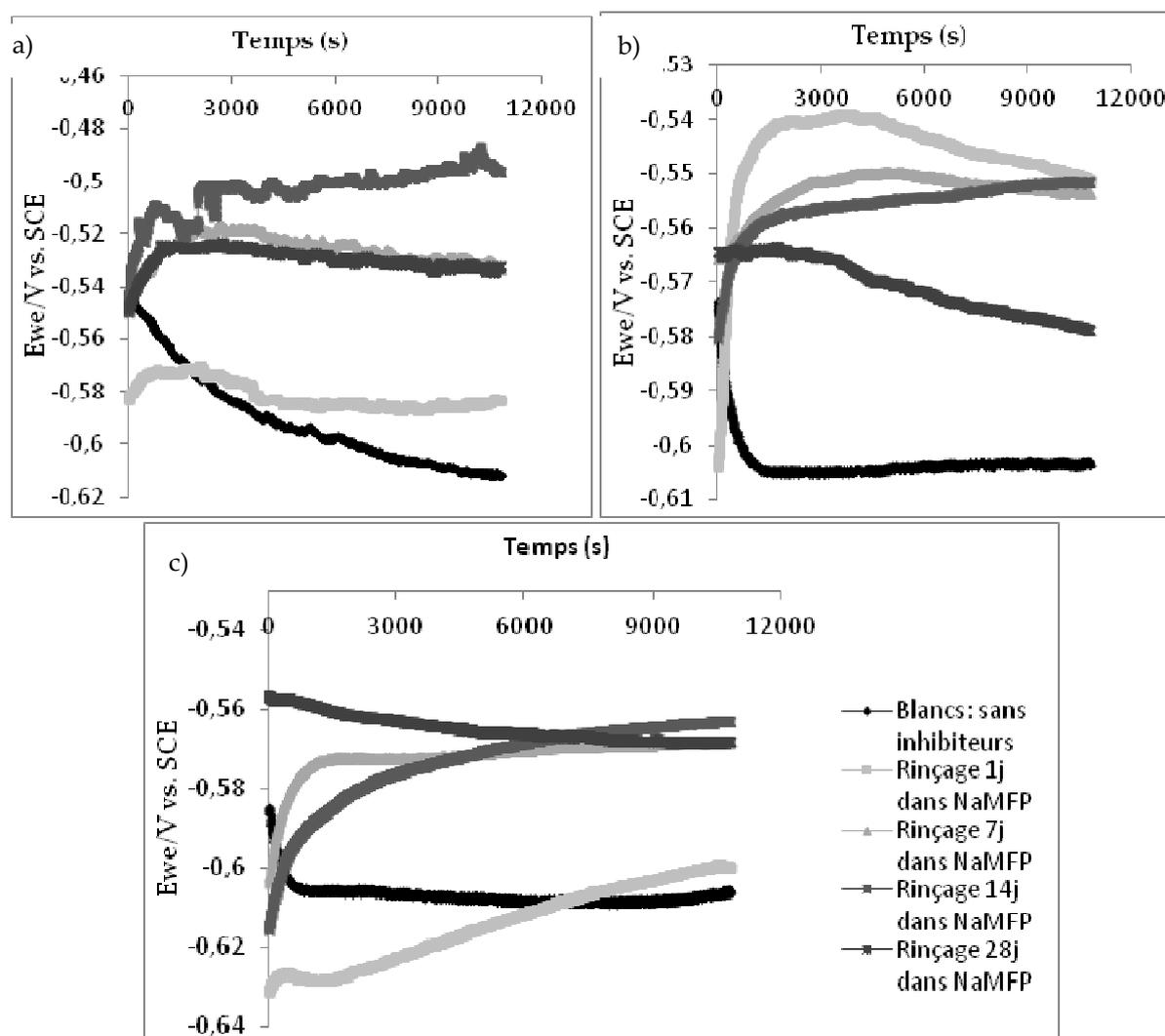


Figure 5.26: Courbes OCP par durée d'immersion dans 1M NaMFP a) Milieu1, b) Milieu2, c) Milieu3

D'après les diagrammes OCP illustrés par la figure 5.26 concernant l'évolution du potentiel de stabilisation de corrosion d'un acier immergé dans trois milieux d'étude distincts après avoir subi un prétraitement à différentes durées d'immersion dans des solutions inhibitrices molaires 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, on constate que le potentiel de stabilisation tend vers des valeurs positives autour de - 497 mV pour une durée de rinçage de 14j lorsqu'il est en contact avec le milieu 1. Par contre, dans le cas des deux autres milieux alcalins 2 et 3, E_{ocp} tend vers des valeurs de - 550mV.

On remarque aussi la présence de fluctuations dans les courbes E_{ocp} du milieu 1, dues essentiellement à l'attaque agressive de l'acier par les ions chlorures et par conséquent le début de la destruction du film passif formé lors du processus du prétraitement.

5.6.2 Diagrammes de Polarisation linéaire

La figure 5.27 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude respectivement et à différentes durées d'immersion dans une solution inhibitrice à 1M de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

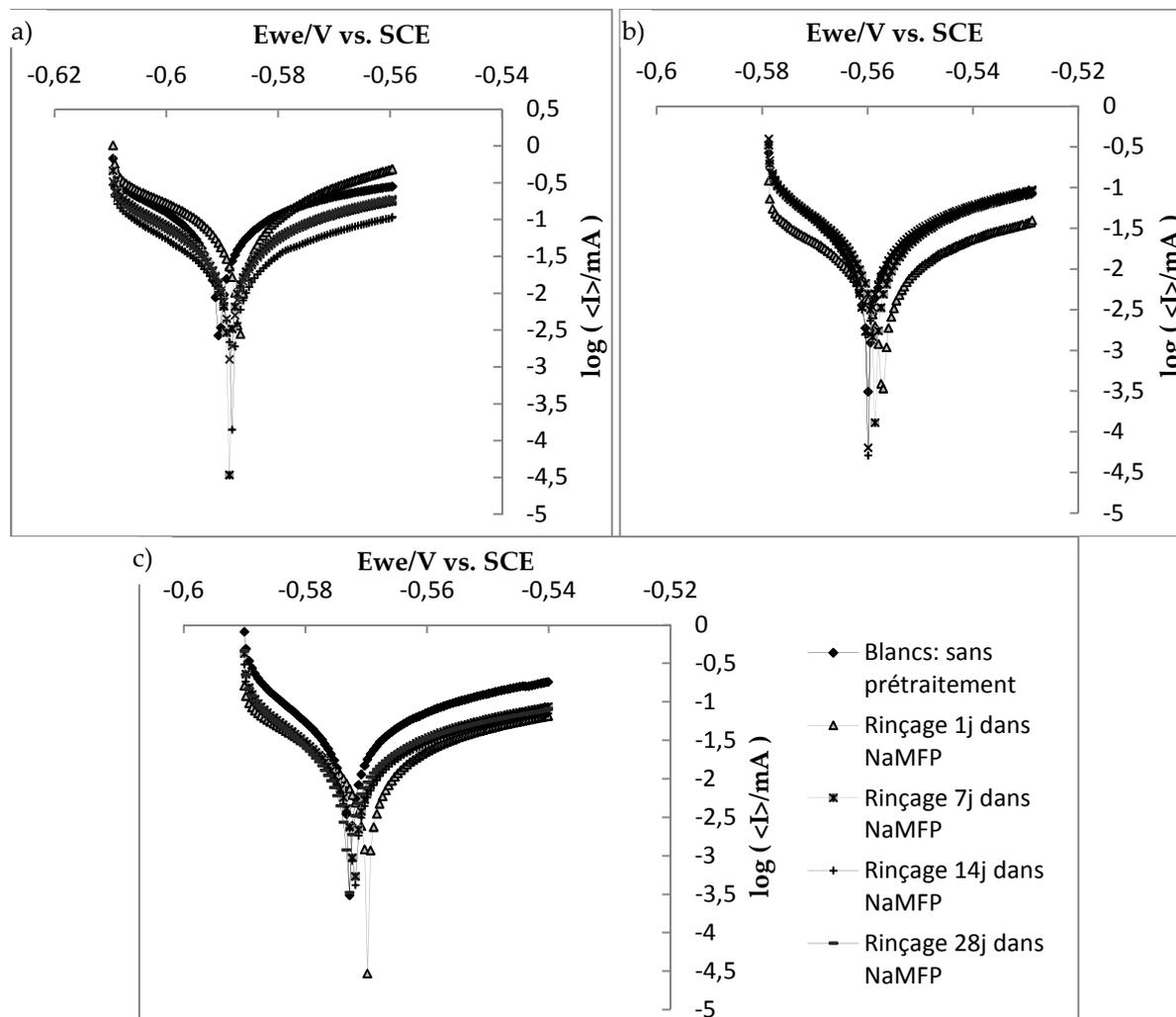


Figure 5.27: Courbes de polarisation linéaire par durées d'immersion dans 1M NaMFP
a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

D'après l'analyse des diagrammes de polarisation linéaire présentés dans Fig5.27, on remarque pour les différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice molaire 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, l'allure du potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus positives ce qui justifie un apport d'inhibition de corrosion par le mode de prétraitement.

Le tableau 5.9 regroupe les valeurs des paramètres de corrosion extrapolées à partir des courbes de polarisation linéaire (Fig 5.27).

On constate, que l'efficacité inhibitrice maximale pour le milieu 1 est de 66% (voir tableau 5.7), détectée pour une durée d'immersion de 14j. En revanche, pour les milieux 2 et 3, une période de rinçage de 1 j s'avère suffisante pour donner la meilleure efficacité inhibitrice.

Les courants de corrosion diminuent pour les différentes durées d'immersion.

Tableau 5.7: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion.

Milieu	Durée d'immersion (jours)	E_{ocp} (mV)	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	C_{corr} (mmpy)	EIi (%)
Milieu 1	Blanc	-597,537	-597,746	12,294	8,3	7,1	0,151	/
	1	-583,5	-590,528	10,911	7,9	8,8	0,196	11,25
	7	-534,5	-540,014	6,875	6,4	7	0,084	44,08
	14	-497	-496,283	4,175	6,4	6,6	0,051	66,04
	28	-532	-537,829	5,864	6,7	5,1	0,072	52,30
Milieu 2	Blanc	-575,291	-589,449	6,42	8,3	10	0,058	/
	1	-551	-559,991	2,242	4,9	5,6	0,029	65,07
	7	-553,8	-559,305	2,377	5	5,1	0,031	62,97
	14	-551,5	-558,353	2,407	4,2	4,6	0,038	62,50
	28	-578,7	-587,395	2,551	5,7	7	0,039	60,26
Milieu 3	Blanc	-566,584	-572,737	4,321	4	7,2	0,048	/
	1	-568	-572,023	1,424	6,2	5,6	0,029	67,04
	7	-568	-574,381	2,889	5,3	6,4	0,035	33,14
	14	-563	-568,648	3,304	8,4	11,5	0,053	23,53
	28	-600	-602,719	2,341	4,4	5,3	0,028	45,82

5.6.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

5.6.3.1 Diagrammes de Niquist Impédance

La figure 5.28 illustre les diagrammes de Niquist impédance de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice à 1M de Na_2PO_3F . Les courbes se présentent initialement sous forme d'une boucle capacitive à hautes fréquences, suivie d'une partie linéaire, quelque soit la durée d'immersion. Ce type de diagramme, d'après la littérature [Les, 04], est typique d'une couche 3D poreuse de produits solides à la surface du métal (tests MEB) correspondant bien à l'existence d'un film passif.

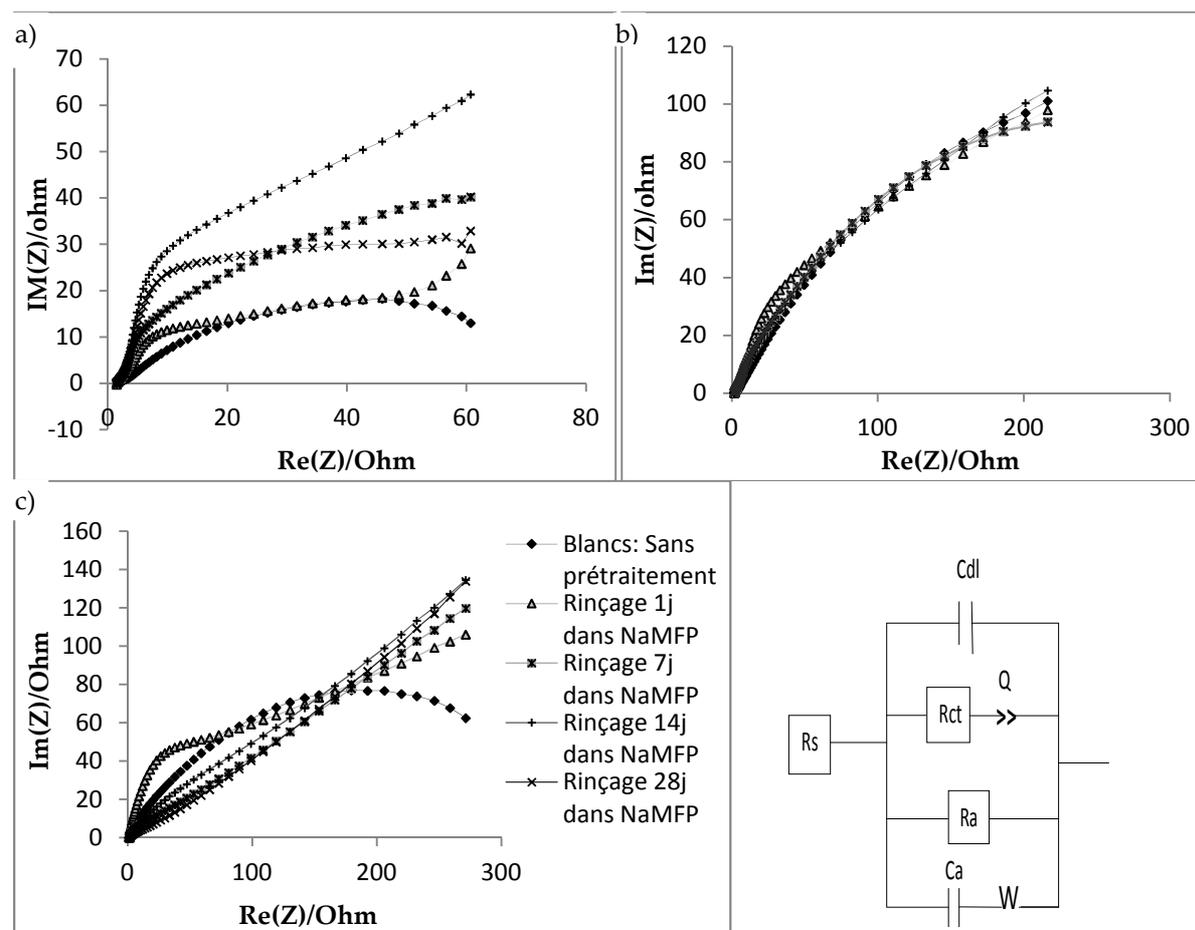


Figure 5.28: Courbes de Niquist impédance de l'acier par durées d'immersions dans NaMFP dans les trois milieux a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3.

Figure 5.29: Circuit électrique équivalent (prétraitement 1M Na₂PO₃F)

On constate sur la figure 5.28.a, tout en comparant avec les échantillons sans prétraitement, l'existence de deux segments visibles pour toutes les durées de rinçage correspondant à deux phases distinctes à cause des réactions évoluées en surface du métal [Sar, 02(a)]. Aussi, le spectre d'impédance à la durée d'immersion de 14j montre l'existence de deux arcs visibles dans le domaine de basses fréquences ; la résistance de transfert de charge est élevée, puis, on assiste à des transformations dans la morphologie de la surface due aux réactions chimiques qui évoluent au cours du processus de formation de produits protecteurs en surface du métal.

La figure 5.28.b et c, montre clairement qu'une durée d'immersion de 1j est susceptible de procurer la meilleure résistance contre la corrosion.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Le circuit électrique

équivalent utilisé pour la configuration de ce système est sous la forme : $R_s + C_{dl} / R_{ct} + Q / (R_a / C_a + W)$ présenté par la figure 5. 29.

On remarque à travers le circuit équivalent explicitant l'état du système global, comme dans le cas des autres inhibiteurs testés, l'existence en plus des résistances (R), des capacités (C), des impédances de diffusion connues sous le nom d'impédances de Warburg (éléments de Warburg ou W) pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion. Aussi, la configuration de l'état du système, nécessite d'introduire une capacité d'élément de phase CPE ou variation de capacité traduisant une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples.

La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle [Sri, 08]. Les valeurs des paramètres extrapolés de ces diagrammes sont données dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance de l'acier exposé aux trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion.

	Durée d'immersion (jours)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($F.cm^{-2}$)	R_a ($\Omega.cm^2$)	C_a ($F.cm^{-2}$)	Q ($F.s^{-1}$)	W ($\Omega.s^{-1/2}$)	EI_{Rt} (%)
Milieu 1	Blanc	103,8	107	0,067	/	/	/	/	/
	1	214,7	220,98	0,162	196,6	0,073	0,011	56,64	51,58
	7	265,8	268,64	0,061	218,8	73,8E-6	0,011	2,934	60,17
	14	318,4	330,24	0,049	196,2	78,4E-6	6,042E-3	12,3	67,60
	28	258,6	287,71	0,058	111,7	47,48E-6	3,96E-3	5,409	62,81
Milieu 2	Blanc	121,1	121,3	0,062	/	/	/	/	/
	1	338,9	340,06	0,028	115,58	2,218E-3	3,786E-3	121,2	64,33
	7	231,3	233,94	0,034	709,3	0,036	5,365E-3	141,1	48,15
	14	273,1	276,18	0,031	648,3	0,199	3,895E-3	112,4	56,08
	28	318,7	325,98	0,03	114,8	0,046	4,863E-3	90,05	62,79
Milieu 3	Blanc	131,9	131,2	0,061	/	/	/	/	/
	1	344,2	394,11	0,029	3,924	10,32E-6	4,172E-3	22,04	66,71
	7	251,9	252,84	0,037	1,637	0,408	2,484E-3	89,29	48,41
	14	264,2	267,75	0,034	4,313	24,66	4,758E-3	79,5	51
	28	250,3	252,40	0,032	6,651	4,734E-3	6,721E-3	84,4	48,02

Le tableau 5.8 recueille les différents paramètres qui ont été déterminés à partir des diagrammes en se basant sur le circuit équivalent.

Les résistances de transfert de charge augmentent tandis que les valeurs de la capacité double couche du film diminuent. Les valeurs des résistances détectées sont supérieures à celles enregistrées pour un acier non traité ; ce qui confirme l'avantage du prétraitement dans le processus de l'inhibition de la corrosion. Dans le milieu 1, une durée de rinçage s'étalant jusqu'à 14jours procure une efficacité maximale, ceci est du aux réactions interfaciales intervenant lors de l'inhibition de la corrosion. Dans les deux autres milieux 2 et 3, on détecte la meilleure efficacité inhibitrice après seulement 1j d'immersion ; le film se stabilise comme conséquence de la présence de l'ion PO_4^{3-} qui joue un rôle primordial dans le processus de l'inhibition.

5.6.3.2 Diagrammes de Bode – Angle de phase

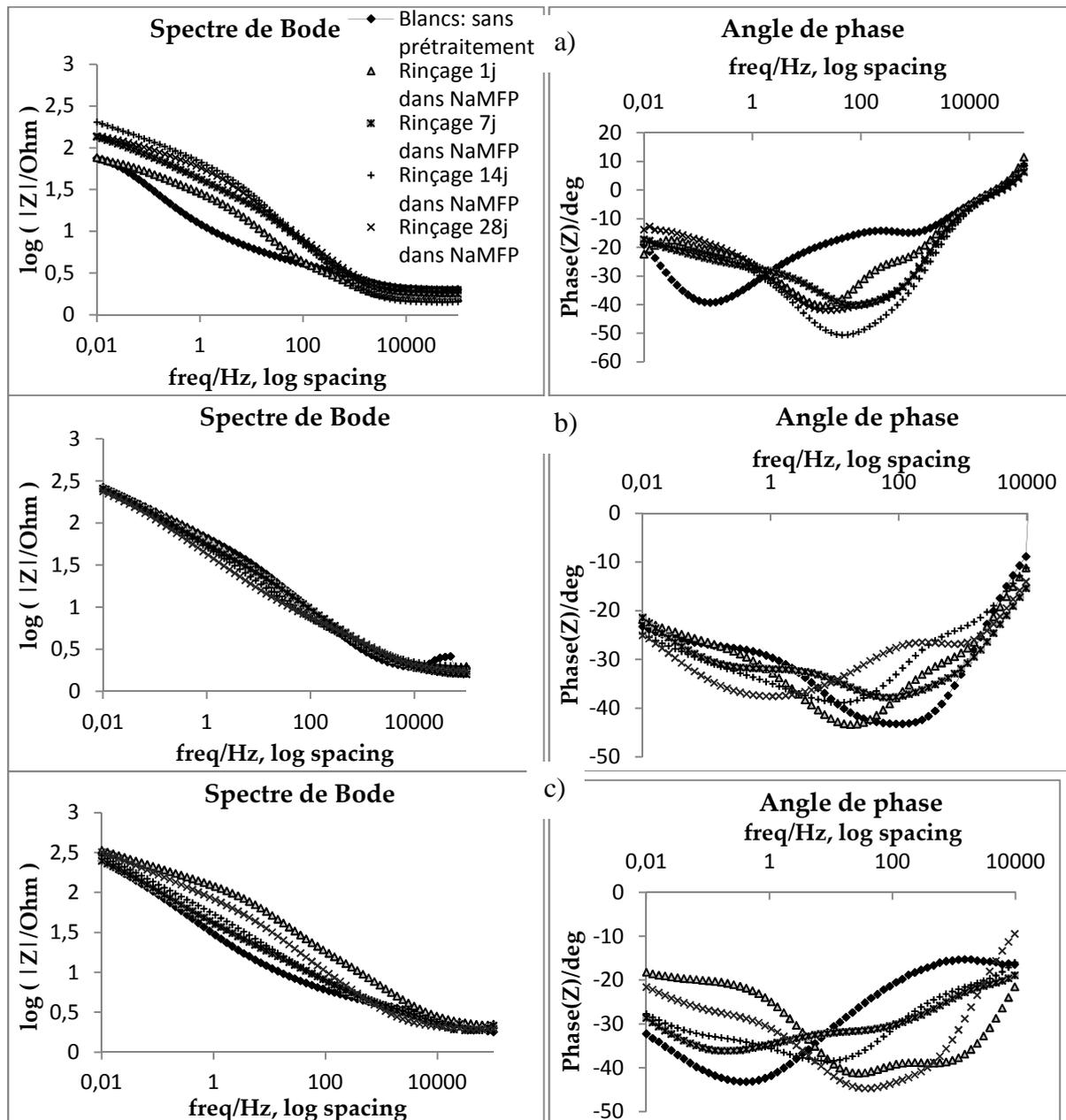


Figure 5.30: Diagrammes de Bode Impédance de l'acier immergé par durée d'immersion dans 1M NaMFP dans les trois milieux a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

La figure 5.30 montre les diagrammes de Bode impédance et Angles de phase de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude à différentes durées d'immersion dans la solution inhibitrice à 1M de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

D'après la figure 5.30.a, on constate une augmentation du taux d'impédance à une durée d'immersion de 14j ce qui montre une inhibition de corrosion en surface. Aussi, l'angle de phase à basses fréquences y prend son maximum en révélant que la réponse du système change d'un comportement résistif à capacitif ; ce changement démontre la formation d'un film protecteur uniforme et isolant à la surface du métal. En outre, l'allure de l'angle de phase indique l'existence de deux boucles superposées qui reflètent l'état du système global.

Sur la figure 5.30.b, on remarque que presque tous les diagrammes de Bode impédance sont superposés. Par contre, sur la figure 5.30.c, à basses gammes de fréquence, on remarque une augmentation des valeurs d'impédance pour une durée d'immersion de 1j. L'allure de l'angle de phase suggère la présence de deux temps distincts superposés qui sont décrits par les circuits équivalents présentés.

Alors les efficacités maximales sont atteintes après 14 jours de prétraitement pour le milieu 1 et seulement 24 heures pour les milieux 2 et 3.

5.6.4 Analyse MEB et EDX suivant les différentes durées d'immersion dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$

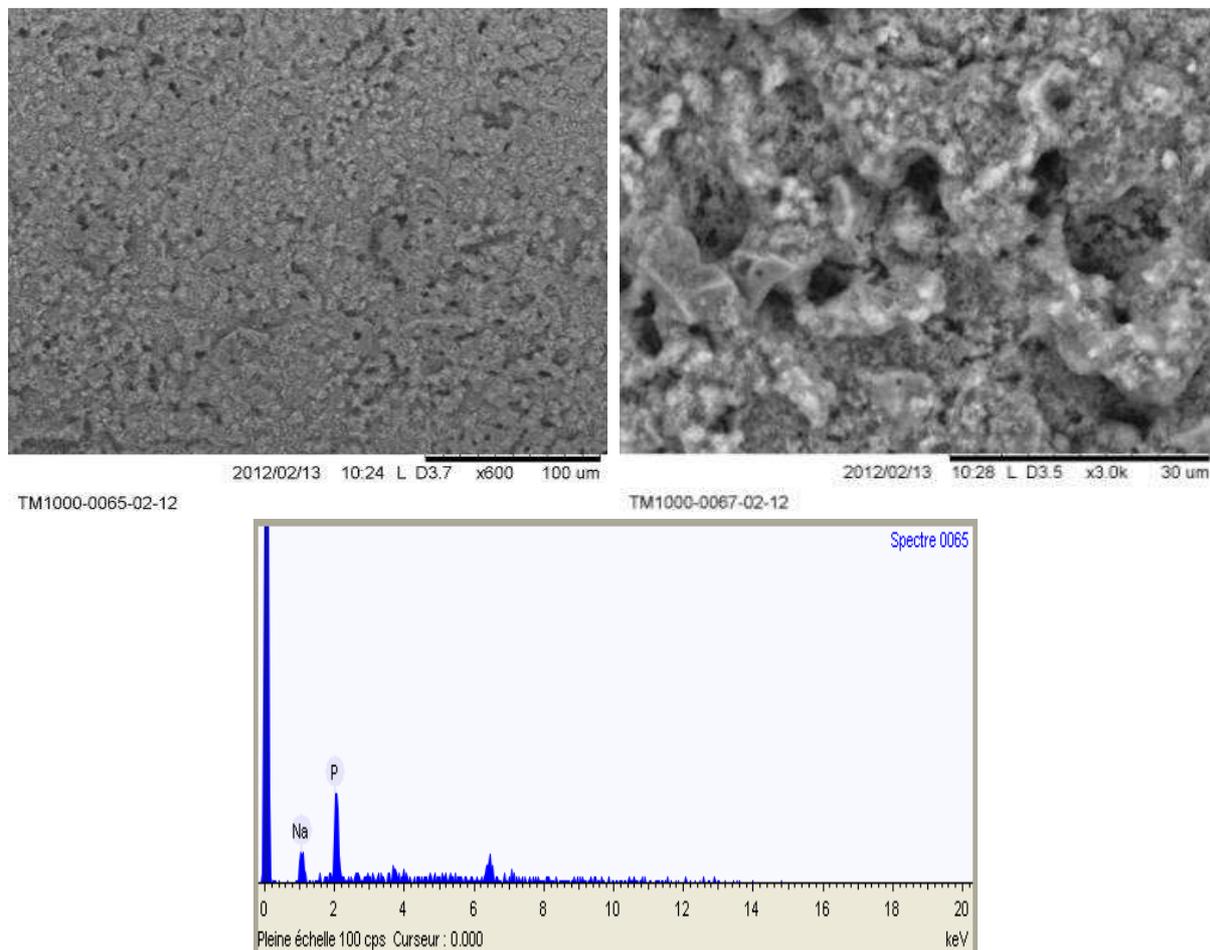


Figure 5.31: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 1j.

La morphologie de la structure de la surface de l'acier prétraité à différentes durées d'immersion 1, 7, 14 et 28 jours dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ a été étudiée par méthodes analytiques incluant la microscopie électronique à balayage « MEB » et la diffraction des rayons X « DRX ».

L'analyse de la morphologie de la surface de l'acier immergé pendant 1j dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, montre l'existence de nodules fortement rassemblés formant ainsi un film compact et homogène recouvrant toute la surface de l'acier (Fig. 5.31). Les phosphates sont connus pour inhiber la dissolution du fer en stabilisant les ferrihydrites et en s'adsorbant sur la goethite ou les autres oxydes de fer II hydratés [Les, 04]. L'efficacité inhibitrice du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ est bien démontrée grâce à la structure rigide du film formé après seulement 1j d'immersion dans la solution inhibitrice molaire. Une durée plus lente d'immersion n'est pas susceptible d'offrir de meilleurs résultats, du point de vue protection contre la corrosion, ce qui a été confirmé par méthodes électrochimiques étudiées précédemment.

L'analyse EDX de la surface de l'acier de cette zone a confirmé la présence de sodium, des pics associés au prétraitement incluant les phosphates sont également obtenus.

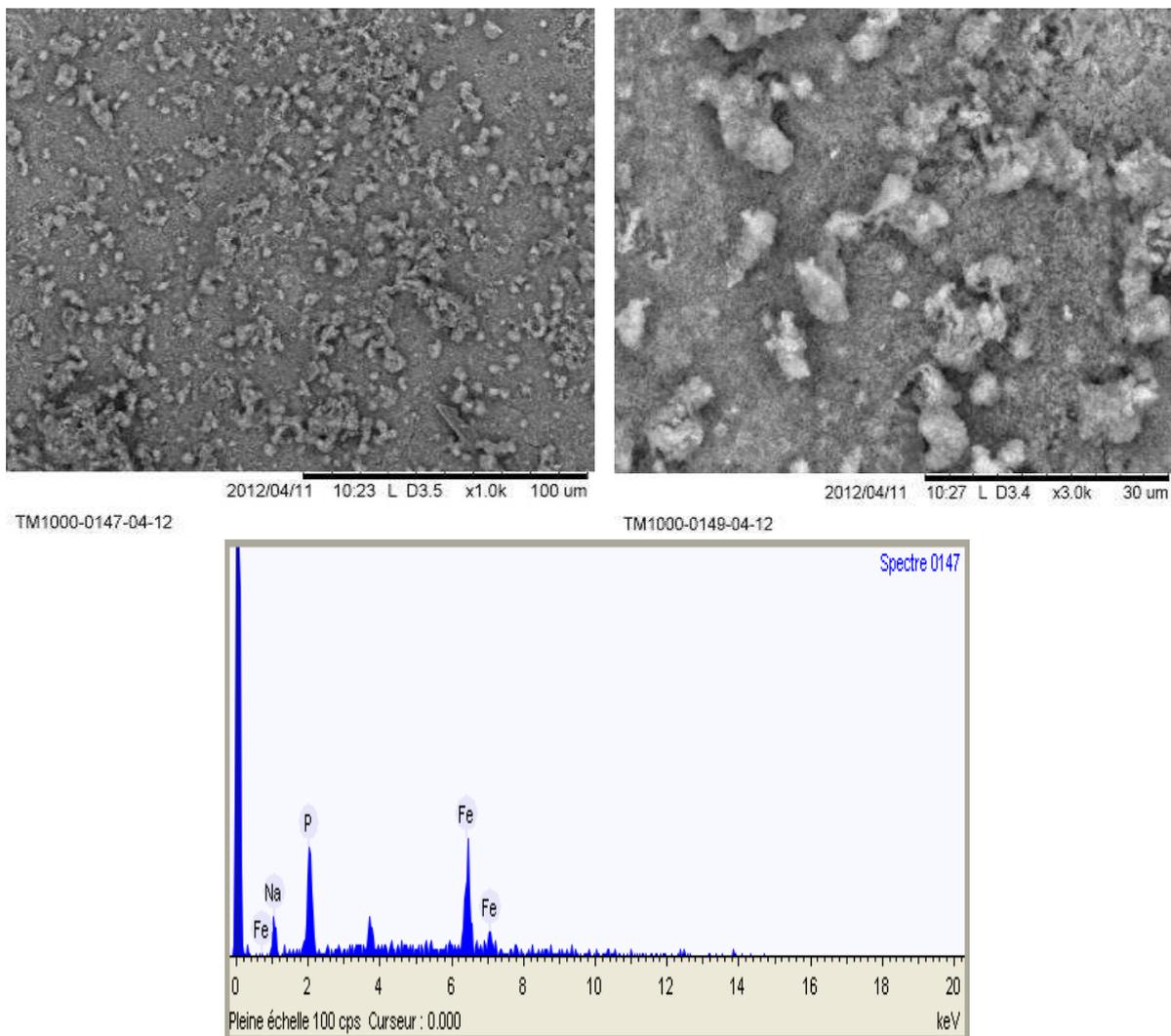


Figure 5.32: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 7j.

La morphologie de la structure du film formé (cf. Fig. 5.32) après 7j d'immersion dans la solution inhibitrice molaire 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, indique la présence de granules et nodules organisées et uniformément disposées, s'apparentant communément à des roses de sables. Ces résultats concordent avec la littérature [EIS, 11].

Le spectre EDX confirme la présence de phosphore en pourcentage important justifiant l'action inhibitrice des ions phosphates PO_4^{3-} sur la surface de l'acier. On détecte en plus, la présence de pics de fer et de sodium.

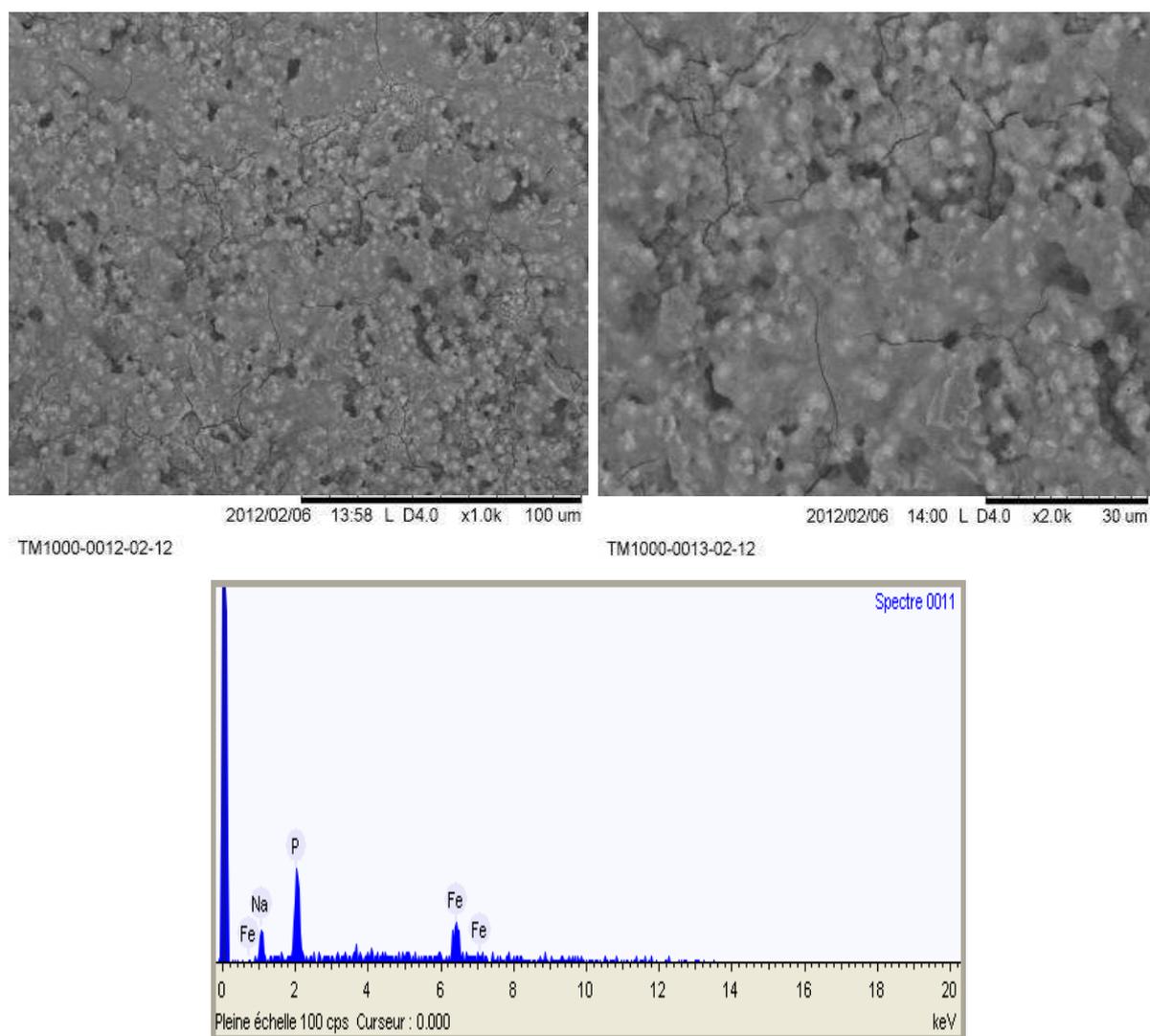


Figure 5.33: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 14j.

Au regard de la figure 5.33, on constate que le film inhibiteur formé par les monofluorophosphates après 14j d'immersion dans la solution inhibitrice molaire, est bien compact et homogène, les cristaux rassemblés sous formes de nodules et roses de sables confèrent une homogénéité remarquable avec une structure compacte couvrant ainsi toute la surface du métal. Le spectre EDX examiné, reflète la présence de pics de phosphore, de fer et de sodium attribué à l'adsorption des phosphates en surface de l'acier pour rigidifier le film protecteur.

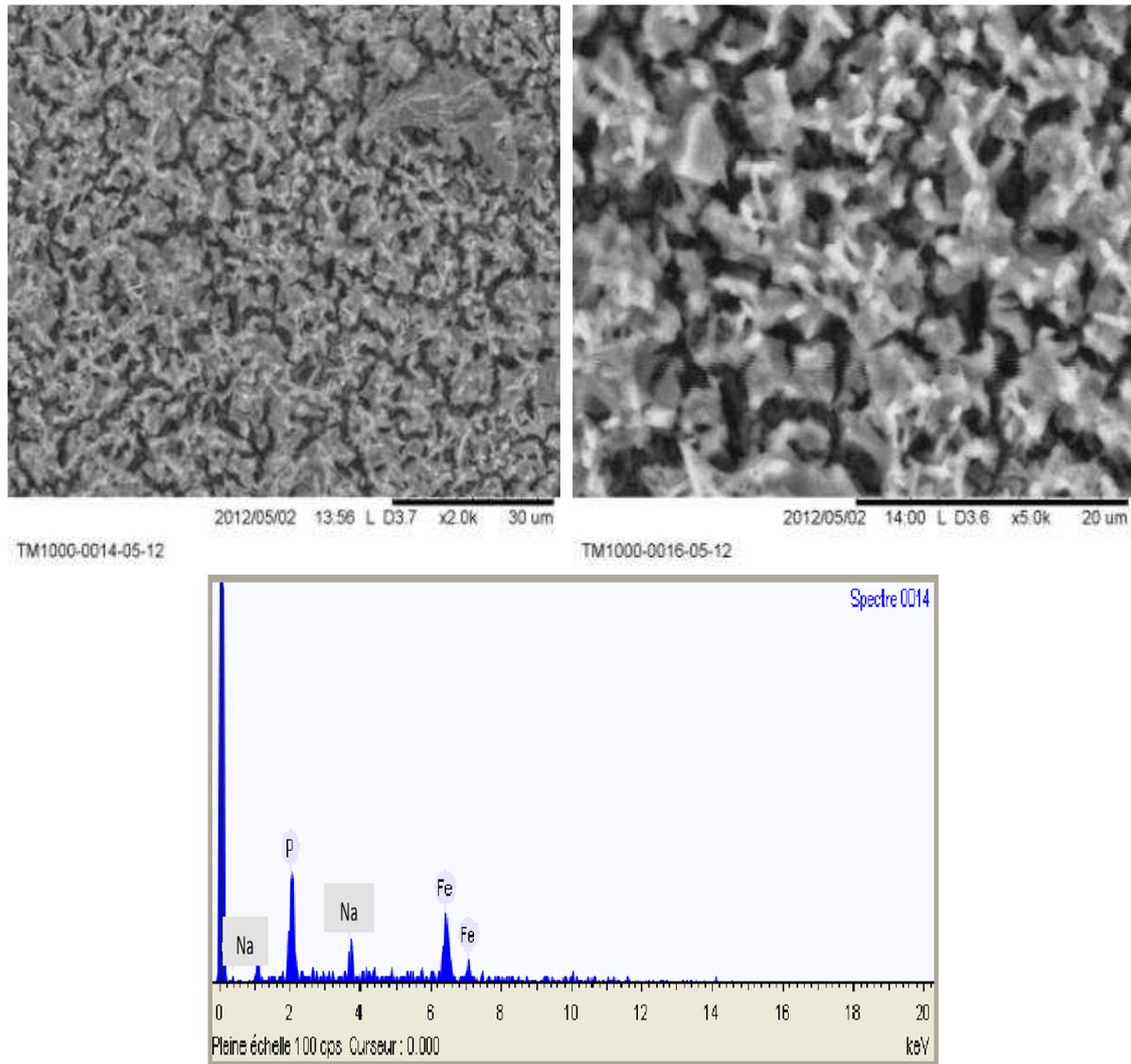


Figure 5.34: MEB et EDX de l'acier immergé dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 28j.

L'analyse micrographique de la surface de l'acier immergé dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ pendant 28j illustrée par la figure 5.34, a mis en évidence l'existence de cristaux communément répartis d'une façon homogène sur la surface formant ainsi des agglomérats compacts sous forme de roses de sables. On remarque aussi, la présence de pores clairement accessibles entre les cristaux.

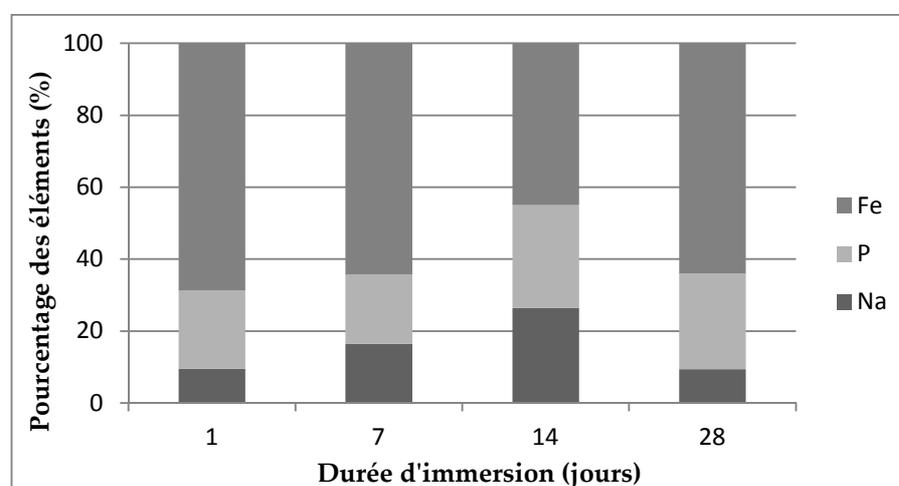
Aussi, le spectre EDX met en relief l'existence de pics de fer, phosphore et sodium dans la zone analysée. L'action inhibitrice du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ est lié essentiellement à la précipitation des ions PO_4^{3-} en surface ; par ailleurs, le rôle du fluore n'a pas été justifié [Les, 04]. Effectivement, à une durée d'immersion de 28j dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, on ne détecte pas la présence d'ions F^- à travers les analyses EDX réalisées.

Le tableau 5.9 regroupe le pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion.

Tableau 5.9: Pourcentage massique d'éléments dans la zone analysée (Immersion dans 1M Na₂PO₃F).

Durée d'immersion (jours)	Eléments (% massique)		
	Na	P	Fe
1	9,5	21,7	68,8
7	16,4	19,3	64,4
14	26,4	28,6	45,1
28	9,4	26,5	64,2

La figure 5.35 présente le pourcentage massique des éléments dans la zone analysée pour les différentes durées d'immersion dans 1M Na₂PO₃F.

Figure 5.35: Pourcentage massique des éléments constituant le film inhibiteur pendant les différentes durées d'immersion dans 1M Na₂PO₃F.

Le pourcentage massique des éléments précipités lors de l'immersion de l'acier dans 1M Na₂PO₃F à différentes durées est présenté par la figure 5.35. On détecte la présence d'ions sodium et phosphore en teneur remarquable pour une durée d'immersion d' 1 jour. Les phosphores grâce à leur combinaison avec l'oxygène produisent les ions phosphates PO₄³⁻. Par ailleurs, l'hydrolyse de MFP conduit aussi à la formation d'ions F⁻ et PO₄³⁻ [Far, 02], ces derniers sont responsables du processus de l'inhibition de la corrosion [Dho, 03].

Les phosphates sont connus pour inhiber la dissolution du fer en stabilisant les ferrihydrites et en s'adsorbant sur la goethite ou les autres oxydes de fer II hydratés [Les, 04].

5.7 Etude comparative entre les trois inhibiteurs

Afin de comparer les différents résultats obtenus à l'aide des mesures électrochimiques, nous avons tracé les histogrammes décrivant l'évolution du courant de corrosion (Fig. 5.36), la résistance de transfert de charge (Fig. 5.37) ainsi que les efficacités inhibitrices (Fig. 5.38) des trois inhibiteurs testés dans les trois milieux d'étude.

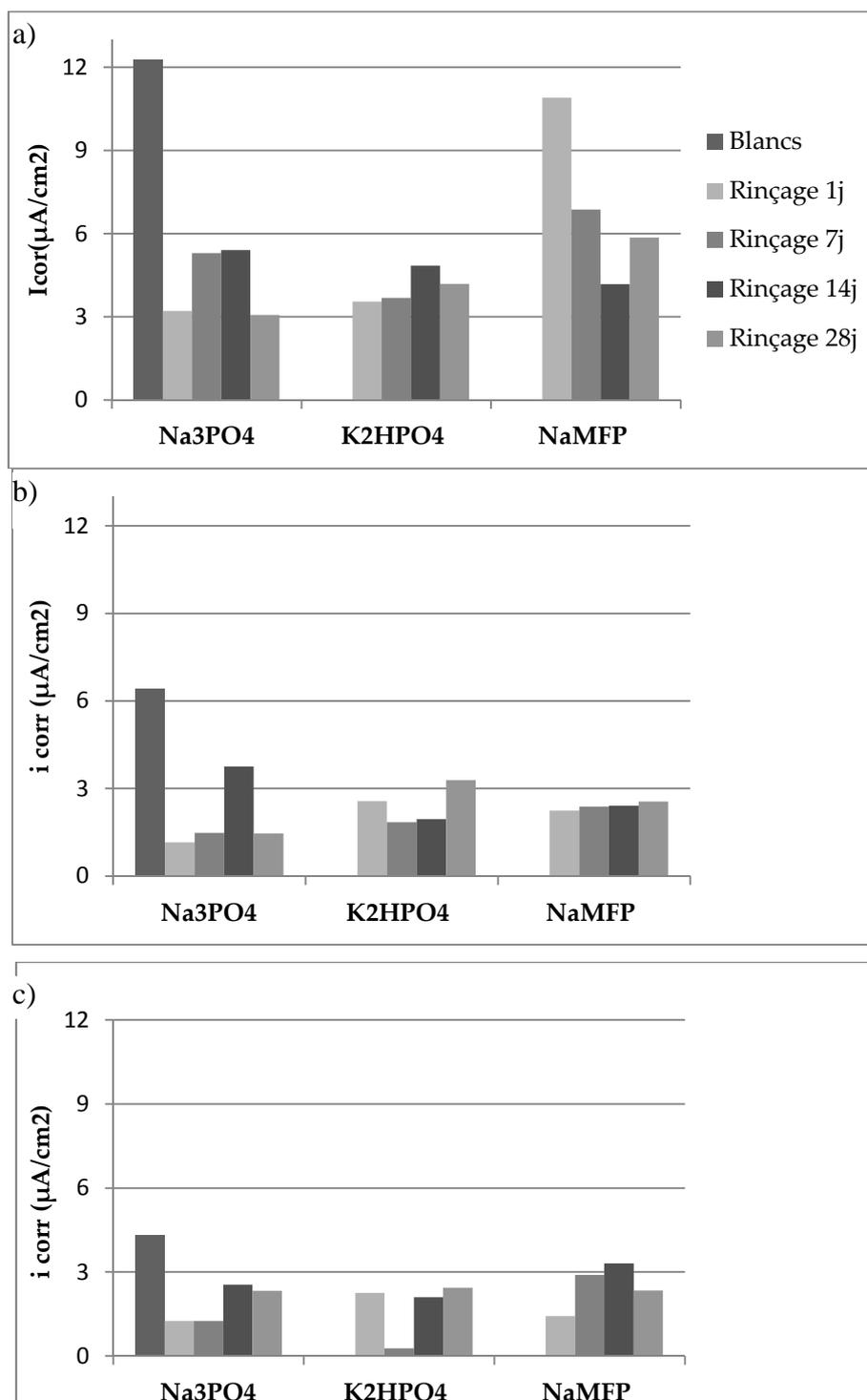


Figure. 5.36: Evolution du courant de corrosion des trois inhibiteurs dans a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

En analysant les résultats illustrés à partir de la figure 5.36.a et b, on constate que le courant de corrosion le moins faible a été enregistré à une durée d'immersion de l'acier de 1j dans 1M Na₃PO₄, ensuite rincé respectivement dans les milieux 1 et 2. En revanche, on remarque qu'une période d'immersion de 7j dans 1M K₂HPO₄ est susceptible d'abaisser le

courant de corrosion à la valeur la plus faible par rapport aux autres inhibiteurs (cf. figure 5.36.c).

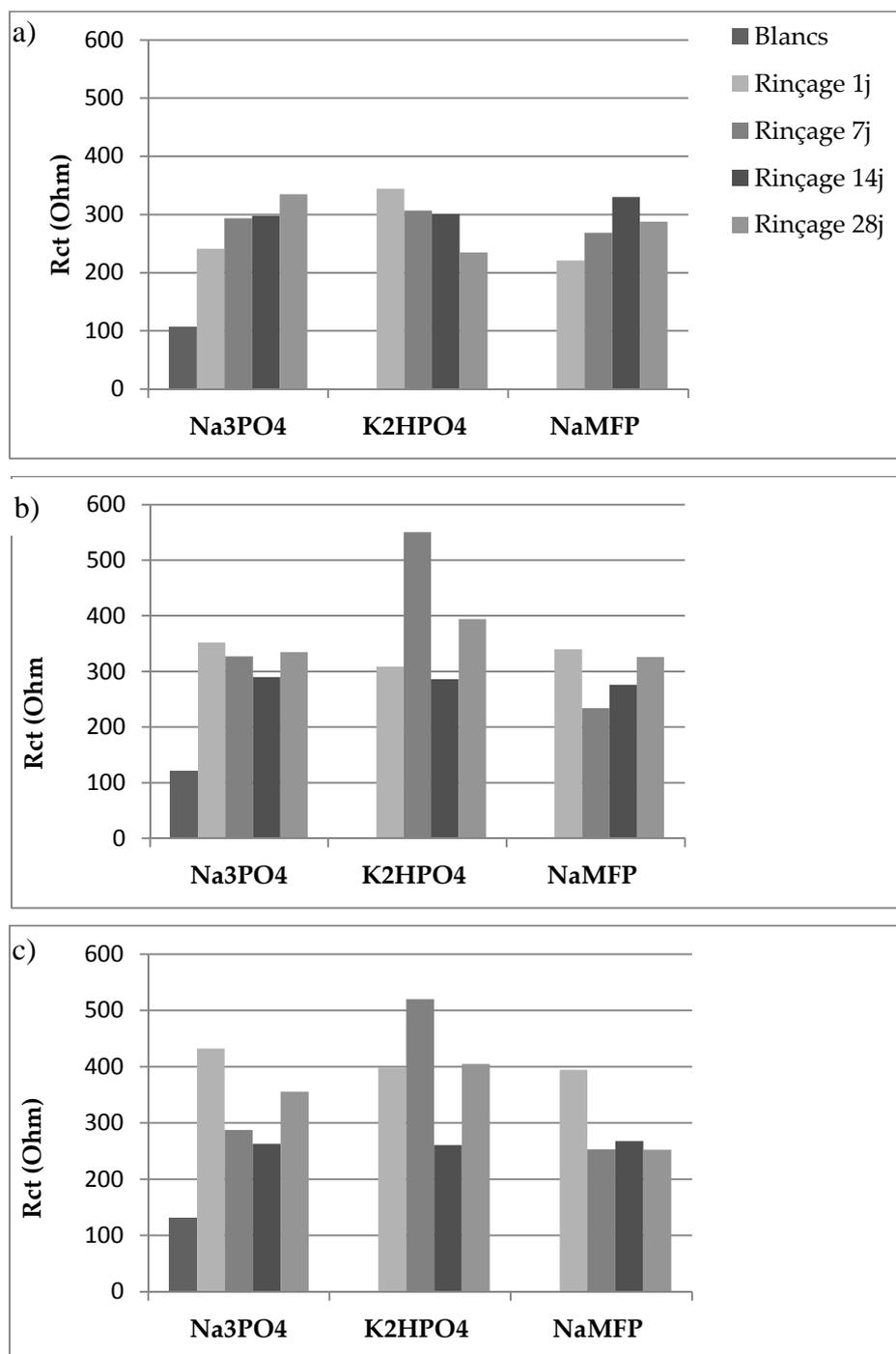


Figure. 5.37: Evolution de la Résistance de transfert de charge des trois inhibiteurs dans a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

Comme la résistance de transfert de charge représente le passage des électrons de la surface du métal vers la solution et comme la formation du film passif conduit au blocage de ces électrons, par voie conséquence, la résistance devient plus importante. On remarque d'après la figure 5.37.a, qu'une durée d'immersion de 28j dans 1M Na_3PO_4 dans le milieu 1

conduit à une meilleure inhibition contre la corrosion. Dans le cas du 2^{ème} inhibiteur K_2HPO_4 , une durée d'immersion de 1j est suffisante pour offrir la meilleure protection. Quant au troisième inhibiteur, le Na_2PO_3F , une période de 14j fournit l'inhibition optimale.

En revanche, sur la figure 5.37 b et c, respectivement pour les milieux 2 et 3, la résistance de transfert de charge maximale a été enregistrée pour une durée de rinçage de 14j dans 1M K_2HPO_4 .

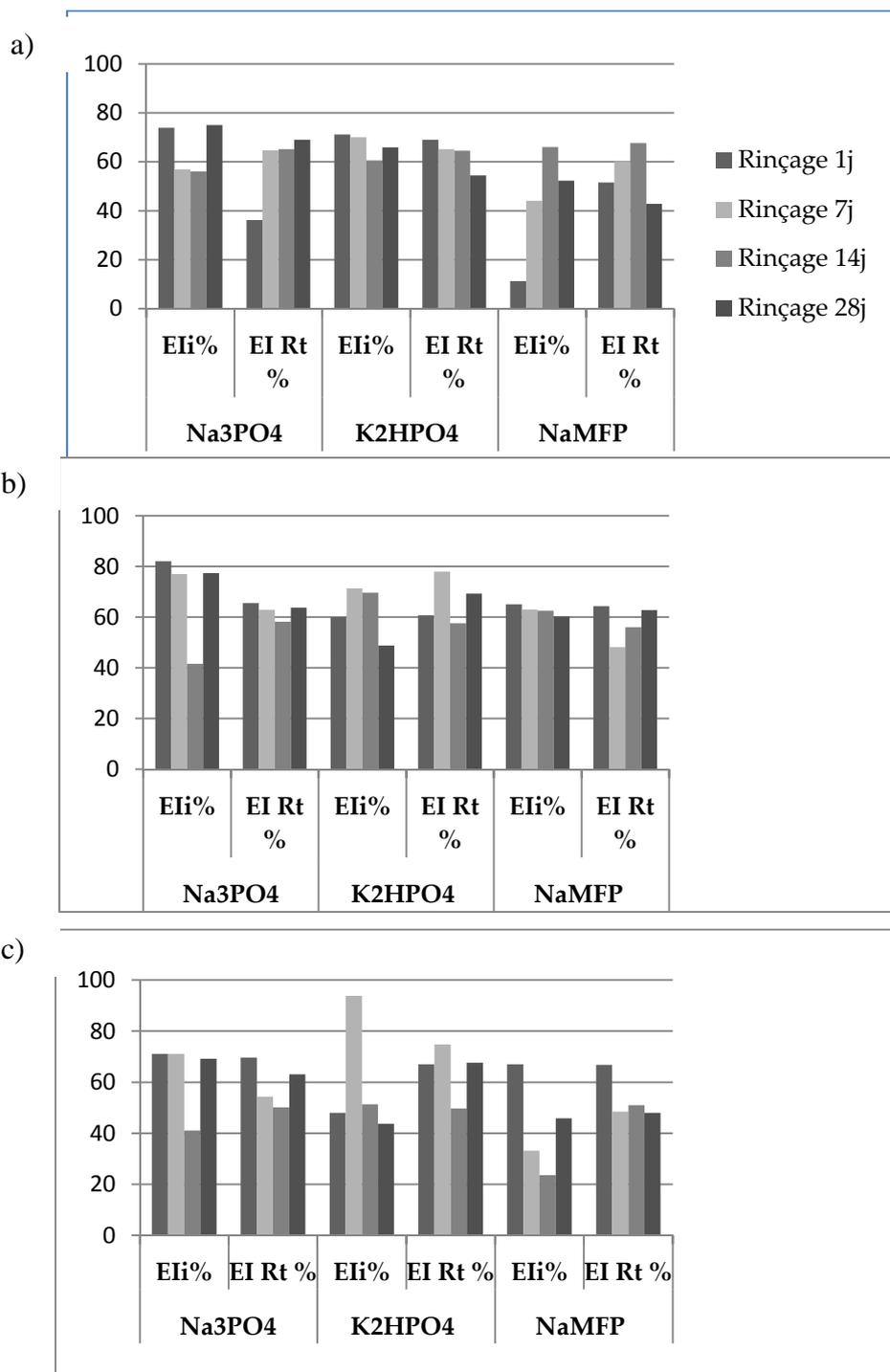


Figure. 5.38: Evolution des efficacités inhibitrices EIi et EIRt des trois inhibiteurs Dans a) Milieu 1, b) Milieu 2, c) Milieu 3

L'objectif des tests gravimétriques et électrochimiques est l'obtention des meilleures efficacités inhibitrices pour sélectionner le produit idéal qui inhibe la corrosion de l'acier.

La figure 5.38, illustre l'évolution des efficacités inhibitrices calculées par les deux méthodes E_{Li} et E_{Rt} .

On note, sur la figure 5.38.a, qu'une durée d'immersion de 28j dans 1M Na_3PO_4 procure une efficacité inhibitrice $E_{Li}\%$ maximale ; à l'aide de la deuxième méthode de calcul, $E_{Rt}\%$ a été enregistrée à une durée d'immersion de 1j dans K_2HPO_4 1M.

Sur la figure 5.38.b, $E_{Li}\%$ est maximale pour une durée d'immersion de 1j dans 1M Na_3PO_4 , tandis que $E_{Rt}\%$ maximale a été détectée pour un temps d'immersion de 7j dans 1M K_2HPO_4 .

D'après la figure 5.37.c, on constate clairement que l'efficacité inhibitrice maximale a été fournie pour une durée d'immersion de 7j dans 1M K_2HPO_4 par les deux méthodes de calcul.

5.8 Conclusion

L'étude de l'influence du prétraitement de l'acier par une solution inhibitrice molaire 1M a été réalisée pour les trois inhibiteurs testés : Phosphate de sodium Na_3PO_4 , Monohydrogénophosphate de potassium K_2HPO_4 , Monofluorophosphate de sodium Na_2PO_3F . Les aciers ont été immergés dans ces solutions inhibitrices à différentes durées : 1, 7, 14 et 28 jours. Des mesures électrochimiques (potentiel à circuit ouvert OCP, polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été effectuées sur ces aciers prétraités et ensuite rincés dans les trois milieux d'étude (milieu 1 simulant le milieu marin, milieu 2 simulant les pores du béton contaminés par les chlorures, milieu 3 simulant le milieu synthétique du béton avec 3% de NaCl) afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice des trois produits inhibiteurs pour les différentes durées d'immersion. Nous avons déduit à travers ces tests que l'évolution de la résistance de transfert de charge augmente du même ordre que l'efficacité inhibitrice, par contre, la capacité double couche du film diminue. Ce qui traduit la diminution de la surface active du métal susceptible à se corroder.

A travers les résultats obtenus, concernant le Na_3PO_4 , nous avons déduit qu'un prétraitement de l'acier de 28j rincé ensuite dans le Milieu 1 procure la meilleure inhibition ; tandis que pour les milieux alcalins (milieux 2 et 3) une durée d'immersion de 1j dans la solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 est suffisante pour offrir une protection maximale. Dans le cas du K_2HPO_4 , une durée d'immersion de 1j dans 1M K_2HPO_4 rincé après dans le milieu 1, est susceptible d'inhiber la corrosion de l'acier. Par ailleurs, dans les deux autres milieux d'étude, il faut attendre une période d'immersion de 7j. Quant au troisième

inhibiteur, le $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, nous avons constaté qu'une durée d'immersion de 14j dans 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ensuite rincé dans le milieu 1 procure la meilleure inhibition. Alors que dans les deux autres milieux alcalins, il suffit seulement une période de 1j.

En considérant que le milieu 3 caractérise plus un les pores du béton puisqu'il contient en plus de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, les espèces ioniques K^+ , Na^+ et le gypse qui lui confèrent une alcalinité proche de celle du béton, on optera donc pour ce milieu afin d'exploiter les résultats obtenus dans les Chapitres 4 et 5 pour la confection d'une part de béton adjuvanté à la concentration optimale, et d'autre part, des éprouvettes en béton avec armatures prétraitées suivant les durées d'immersion déduites de cette dernière partie.

La morphologie de la surface de l'acier prétraité suivant les différentes durées d'immersion précitées (1, 7, 14 et 28j) par microscopie électronique à balayage et aussi par analyse de surface EDX pour les trois inhibiteurs testés, ont confirmé l'existence d'une structure compacte du film formé soit d'aiguilles rassemblées sous forme de cristaux homogènes dans le cas du Na_3PO_4 , ou bien d'une couche poreuse spongieuse incluant des bulles d'air incorporés lors de l'immersion de l'acier dans le K_2HPO_4 , alors que pour le $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, on détecte la présence de granules et nodules organisées uniformément disposées s'apparentant communément à des roses de sables.

Une analyse comparative de la morphologie de la surface de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude en absence d'inhibiteurs pendant 14j (période médiane) a été effectuée afin d'identifier la nature des produits précipités en surface de l'acier ainsi que l'état du film formé et ceci afin de mettre en évidence le degré de protection ou d'inhibition des armatures en présence d'inhibiteur; et par conséquent mettre en exergue l'avantage du prétraitement des armatures par la solution inhibitrice molaire et son pouvoir inhibiteur contre la corrosion des armatures. Dans le milieu 1, on observe le dépôt de produits de corrosion sous forme d'agglomérats polycristallins. Des piqûres y ont été observées, témoignant de la susceptibilité du substrat métallique à une corrosion localisée. Tandis qu'en présence d'un milieu alcalin contaminé par les chlorures (cas des milieux 2 et 3), une fine couche protectrice constituée de produits blancs, à base de ferrite et d'hydroxydes de calcium $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ a été observée. A plus grand grossissement, on constate la présence de petits précipités blancs cubiques sur la surface de l'acier qui correspondent aux chlorures de sodium. La présence de NaCl sous forme de cristaux cubiques confirme que le film alcalin bloque l'attaque de la surface de l'acier par les chlorures.

Le prétraitement de l'acier offre des propriétés inhibitrices qui permettent de retarder le temps d'amorçage de la corrosion (Ett, 06], en effet, la formation du film protecteur par une solution inhibitrice molaire à base de phosphate avant coulage du béton protège les armatures contre la corrosion.

Le chapitre suivant traitera d'un coté, l'étude de l'influence de l'addition de concentrations optimales à la masse du béton frais, et d'un autre coté, l'effet du prétraitement des armatures par une concentration molaire 1M sur l'inhibition de la corrosion des armatures enfoncées dans le béton.

CHAPITRE 6
Inhibition de La Corrosion
des Armatures dans le Béton

6.1 Introduction

L'étude de l'inhibition de corrosion des armatures en acier par des produits à base de phosphate présentée dans les chapitres précédents a été effectuée dans trois milieux différents dont les deux derniers s'avèrent des milieux alcalins simulant la solution interstitielle du béton frais. Hope et col. [Hop, 86] supposent que la différence entre les efficacités inhibitrices testées dans le béton et dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton est liée aux réactions qui se produisent dans la phase du ciment [Mor, 03].

Cette partie expérimentale recueille les résultats des parties précédentes pour les exploiter dans le matériau Béton. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'interface acier prétraité/matrice cimentaire, afin de caractériser par mesures électrochimiques l'effet du prétraitement des armatures par des produits à base de phosphate sur l'inhibition de la corrosion d'armatures enrobées de béton.

6.2 Préparation des échantillons

L'acier utilisé dans les tests d'inhibition de corrosion des armatures enfoncées dans des éprouvettes en béton est un acier à haute adhérence (HA). Après nettoyage des surfaces selon la norme ASTM G1-03 suivant la procédure, indiquée dans l'Annexe 4, ces barres ont été immergées dans des solutions inhibitrices molaires (cf. fig. 6.1) correspondant à chaque inhibiteur testé suivant les résultats des mesures électrochimiques déduites du chapitre 5.



Figure. 6.1: Armatures prétraitées destinées à la confection du béton armé.

Des éprouvettes en béton armé (béton ordinaire local) ont été confectionnées à l'aide de ces armatures prétraitées pour les trois inhibiteurs étudiés.

A partir des résultats obtenus au chapitre 4, une concentration optimale de chaque inhibiteur a été ajoutée à l'eau de gâchage; afin de réaliser des échantillons en béton

adjuvanté sans prétraitement des armatures. Cette phase a été exécutée afin de mettre en exergue l'avantage du prétraitement par rapport à l'addition d'inhibiteur dans le béton. Cependant, l'influence des inhibiteurs sur les propriétés du béton à moyen et long termes, n'est pas prise en considération dans cette phase (addition d'inhibiteurs). De plus, des échantillons témoins en béton armé (sans prétraitement des armatures et sans addition d'inhibiteurs) ont été confectionnés pour l'interprétation des résultats obtenus à l'aide des mesures électrochimiques (Annexe 4).

6.2.1 Formulation des bétons utilisés

Le béton utilisé est un béton ordinaire local utilisé comme béton de référence, dont la formulation optimisée à l'aide de la méthode Dreux-Gorisse [Bou, 10] est présentée dans le tableau 6.1. La masse volumique est de 2294 kg/m³ et l'affaissement au cône d'Abrams vaut 6 cm (ouvrabilité plastique) pour un rapport E/C = 0.5

Les granulats concassés proviennent de l'ENG Sid-Abdelli (Tlemcen) de classes granulaires : 4/8, 8/16 et 16/25 et un sable 0/4. Le ciment utilisé est un ciment portland composé provenant de la cimenterie de Béni-Saf de type CEM II/A 42,5 (85% de clinker et 12% de pouzzolane naturelle) correspondant à la norme NA 442/2000. La composition chimique du ciment est consignée dans le tableau 6.2.

Tableau 6.1: Formulation du béton de référence [Bou, 10].

<i>Constituants du béton</i>	<i>Quantité (kg/m³)</i>
Gravier 4/8	144
Gravier 8/16	432
Gravier 16/25	533
Sable (0/4)	660
Eau	175
Ciment	350

Tableau 6.2: Composition chimique du ciment CEM II/A CPJ 42,5 [Tou, 11].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaO Libre	Perte au feu
27,97	5,43	3,05	56,37	0,71	2,53	0,75	3,11

6.2.2 Confection des éprouvettes

Les éprouvettes destinées aux tests électrochimiques sont de dimensions 80x150 mm. La confection des éprouvettes de béton a été réalisée conformément à la norme NF P18-404 [NFP, 81]. Toutes les barres ont été suspendues verticalement dans le moule à béton, de telle manière qu'un enrobage de 25 mm soit conservé entre l'extrémité de l'éprouvette et l'armature.

Trois catégories d'échantillons en béton armé ont été réalisées pour les tests électrochimiques afin de valider les résultats obtenus sur les aciers nus dans les milieux étudiés.

❖ 1^{ère} catégorie : éprouvettes en béton armé adjuvanté à la concentration optimale des inhibiteurs choisis : Na_3PO_4 pour $C_{op} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ et K_2HPO_4 à $C_{op} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Le nombre d'éprouvettes confectionnés pour chaque essai est de 2.

Il est à rappeler qu'une éprouvette en béton adjuvanté par l'inhibiteur $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (NaMFP) a été réalisée. Néanmoins, des dégradations visibles ont été signalées sur le corps de cette éprouvette, après 24h de sa confection. Il a souvent été mentionné dans la littérature [Els, 01], [Els, 02] et [Nga, 98] que dans un béton au jeune âge, la pénétration d'une solution aqueuse de NaMFP est difficile ou impossible et, par conséquent, les ions de PO_3F^{2-} , qui réellement exécutent l'action inhibitrice, ne sont pas présents en quantités suffisantes dans la solution interstitielle pour inhiber la corrosion avec succès [Cha, 06]. En effet, le NaMFP, ne peut être introduit au moment du gâchage, car il provoque un retard de prise [Nur, 00 ; Hay, 97] et peut conférer de mauvaises propriétés mécaniques au béton. Il réagit dans les bétons frais et jeune avec les ions calcium présents pendant la phase d'hydratation pour former des composés insolubles apatites et fluorapatites [Nur, 00 ; Tri, 00 ; Pag, 00 ; Son, 06], de formules générales $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ou l'anion X peut être OH^- , Cl^- ou F^- [Les, 04].

❖ 2^{ème} catégorie comprend des éprouvettes en béton incorporant des armatures prétraitées par une concentration molaire 1M des trois inhibiteurs choisis pour l'étude. Le nombre d'éprouvettes réalisées par essai est de trois.

❖ 3^{ème} catégorie, il s'agit de l'éprouvette de référence dont l'armature n'est pas traitée et le béton non adjuvanté (sans addition d'inhibiteurs).

La méthode de confection des éprouvettes est illustrée par la figure 6.2.

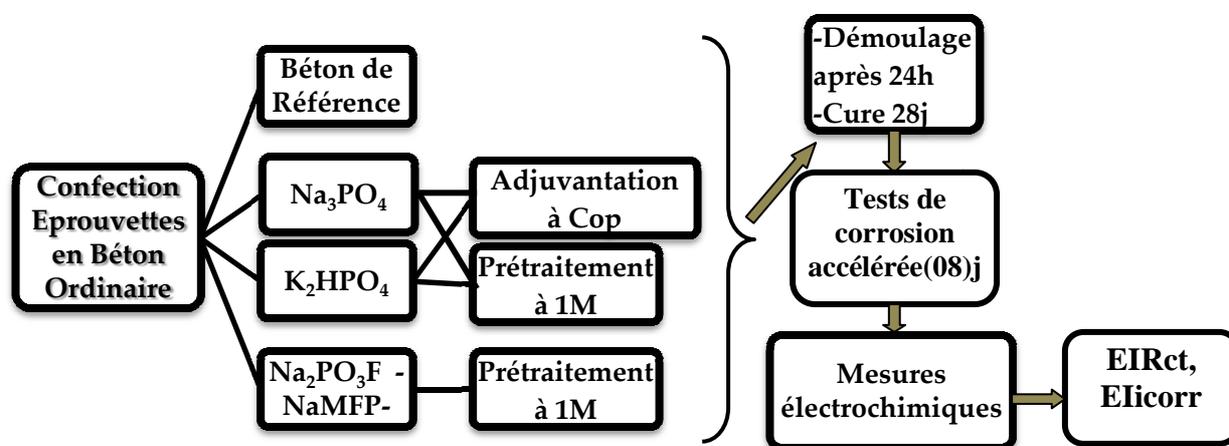


Figure 6.2 : Organigramme de la procédure expérimentale

6.3 Tests de corrosion accélérée

Les trois catégories de béton ainsi confectionnées, ont servi à la fabrication d'éprouvettes, compactées et bien conservées à température ambiante pendant 24 heures selon la norme NF EN 206-1. Ensuite, elles ont été démoulées et immergées dans un bassin d'eau thermostaté à 20° C, pour une cure de 28 jours. Après la cure, les éprouvettes sont immergées partiellement dans une solution contenant 30g/l de NaCl (en vue de simuler l'eau de la méditerranée).

Un générateur de courant est utilisé pour imposer une densité de courant de $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [Tre, 03] entre l'armature (anode (+)) et une grille en platine qui représente une contre électrode (cathode (-)) placée autour de l'éprouvette. Cette valeur de densité de courant correspond à la valeur moyenne enregistrée dans le cas de la corrosion naturelle induite par les ions chlores, permettant ainsi d'accélérer la corrosion. Bien que la valeur maximale utilisée dans les études LMT est de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ afin d'accélérer le processus de corrosion dans des éprouvettes prismatiques en béton armé (15x10 cm) [Qua, 05].

Les éprouvettes ont été soumises à des tests de corrosion accélérée pendant 8 jours [Tre, 03] comme illustré par la figure 6.3.

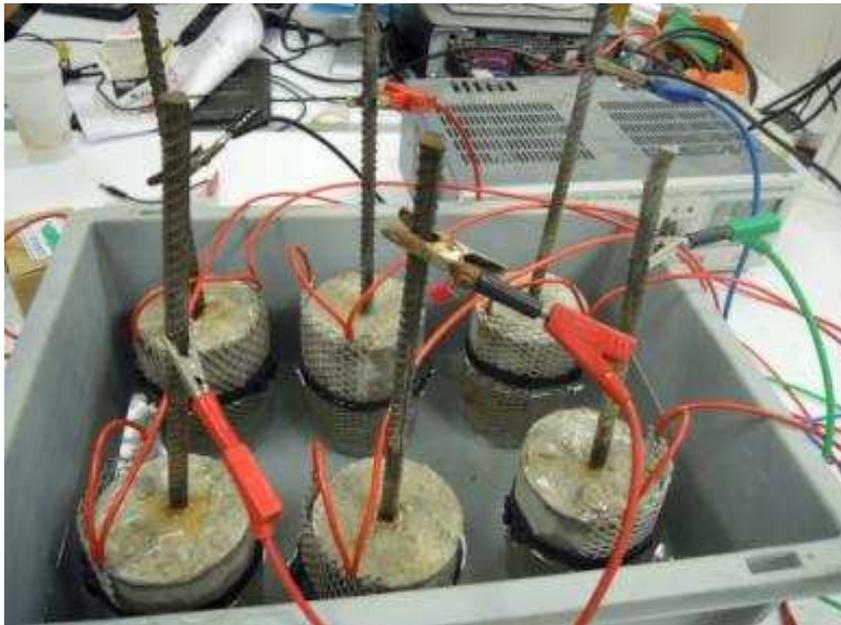


Figure 6.3: Eprouvettes cylindriques en béton armé soumises aux tests de corrosion accélérée

6.4 Mesures électrochimiques

Après l'initiation de la corrosion, des mesures électrochimiques (mesures OCP, Polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été réalisées sur les corps d'épreuve en béton afin d'évaluer l'évolution du courant et le potentiel de corrosion en présence d'armatures prétraitées ou non noyées dans des éprouvettes de béton adjuvanté ou non.

Les courbes de polarisation ($I=f(E)$) ont été tracées avec une vitesse de balayage de 0,1mV/s allant de -100 jusqu'à 1000mVvs. Les mesures SIE ont été réalisées au potentiel de corrosion avec une variation de fréquence de entre 100 kHz et 100 mHz et un signal de potentiel sinusoïdal de 10 mV. Les données d'impédance ont été ajustées en utilisant le logiciel EC- Lab.

La figure 6.4 présente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des mesures électrochimiques pour les deux catégories de béton testées en comparant avec un échantillon témoin.

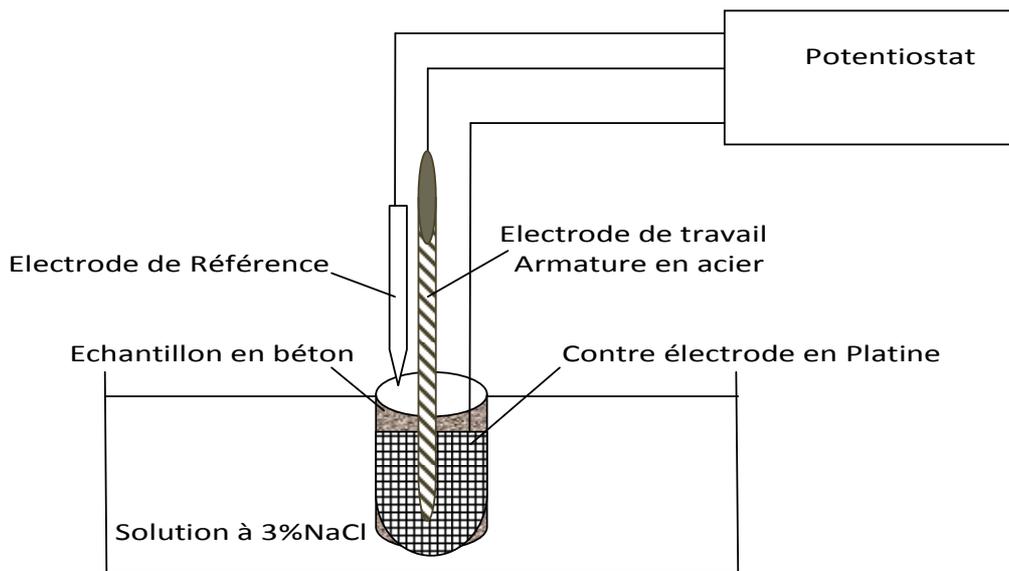


Figure 6.4: Dispositif expérimental- Mesures électrochimiques sur des échantillons en béton armé ASTM C 876 [Tré, 01- Tre, 09]

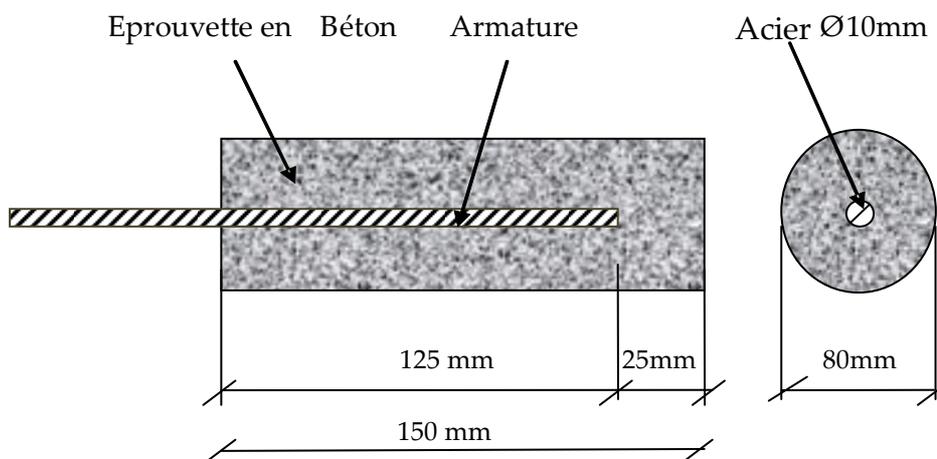


Figure 6.5: Schéma d'une éprouvette cylindrique en béton armé utilisé pour les tests.

La figure 6.5 montre la géométrie des éprouvettes en béton armé, soumises aux tests ACT et électrochimiques. L'armature simple ou prétraîtée est enfoncée à une profondeur de

12,5cm dans le béton. L'enrobage du béton est de 2,5cm [Son, 06], afin d'éviter d'éventuelles risques de corrosion au fond de l'éprouvette en contact direct avec la solution saline.

L'armature est donc placée directement dans l'éprouvette du béton (adjuvanté ou non) afin de simuler un état réel d'une structure en béton armé exposé à un milieu agressif. Une gaine en caoutchouc de 1,5 cm de diamètre qui protège les armatures immergées pendant la période de cure est introduite dans l'armature.

6.4.1 Potentiel à Circuit ouvert OCP

Les valeurs du potentiel à circuit ouvert (notées E_{ocp}) ont été mesurées et tracées en se référant à une électrode à calomel saturée, une contre électrode en platine et une électrode de travail qui est l'armature enfoncée dans le béton, de section $S = 39,25 \text{ cm}^2$. Tous les tests ont été réalisés à potentiel à circuit ouvert après 3h d'immersion dans la solution électrolytique corrosive [Ale, 11].

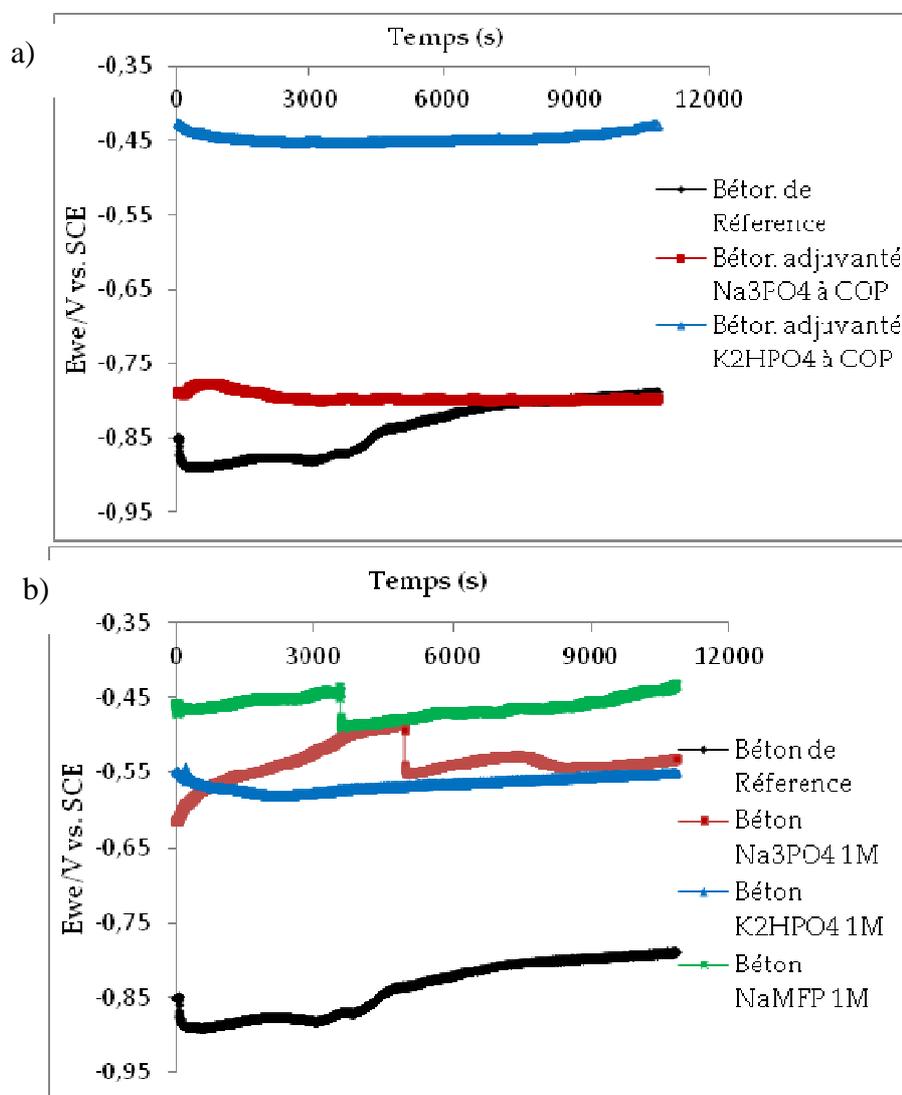


Figure 6.6 : Diagrammes de Stabilisation OCP : a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraitées à 1M d'inhibiteur

Le suivi temporel du potentiel de corrosion (potentiel abondant) permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances.

La figure 6.6 montre que tous les systèmes obtenus pour les deux cas traités, donnent un potentiel inférieur au potentiel du béton témoin. Ce qui confirme l'avantage des deux méthodes employées contre la corrosion des armatures enfoncées dans le béton.

Dans le cas du béton adjuvanté à une concentration optimale en inhibiteur, on remarque que le potentiel E_{ocp} se stabilise respectivement à une valeur de -450, -750 et -850mV pour un béton avec addition à concentration optimale de K_2HPO_4 , de Na_3PO_4 , et le béton témoin (Fig. 6.6.a). Le potentiel le plus faible est obtenu pour le béton adjuvanté par une concentration optimale en K_2HPO_4 , ce qui justifie l'effet bénéfique de l'ajout de cet inhibiteur dans le béton. En revanche, le potentiel détecté dans le cas d'un béton adjuvanté par une concentration optimale en Na_3PO_4 tend vers des valeurs supérieures ; néanmoins, le prétraitement des armatures dans ce cas constituera la solution judicieuse pour atténuer le phénomène de corrosion des armatures.

Sur la figure 6.6.b, on constate que le potentiel à circuit ouvert se stabilise à une valeur de -440, -550, -560 et -580mV respectivement pour des bétons avec armatures prétraitées à 1M NaMFP, 1M Na_3PO_4 , 1M K_2HPO_4 et en dernier le béton témoin. On distingue, dans le cas d'un béton avec armature prétraitée (1M de NaMFP pendant 1j), le potentiel E_{ocp} diminue pendant la première heure de l'essai, un palier est donc observé pendant cette période jusqu'à atteindre une valeur de -440mV, à partir de laquelle, on détecte une chute de potentiel qui atteint environ -500mV suivie d'une légère diminution qui se stabilise en formant un deuxième palier vers les valeurs de -440mV.

Un résultat similaire a été observé dans le cas d'une armature prétraitée avec 1M Na_3PO_4 (1j), les valeurs du potentiel se stabilisent après une chute de potentiel vers des valeurs de -550mV. Dans le cas d'une armature prétraitée à l'aide de 1M K_2HPO_4 (7j), le potentiel reste stable pendant les premières heures autour d'une valeur de -560mV.

On détecte une valeur intéressante d' E_{ocp} dans le cas d'un béton adjuvanté à K_2HPO_4 à Copt. Cette hypothèse reste à confirmer par les paramètres électrochimiques déduits des mesures de l'impédance et de polarisation linéaire.

6.4.2 Diagrammes de Polarisation linéaire

La figure 6.7 regroupe les diagrammes de Polarisation Linéaire pour les deux cas étudiés, cas d'un béton armé adjuvanté, et l'autre cas du béton contenant des armatures prétraitées à 1M en inhibiteur.

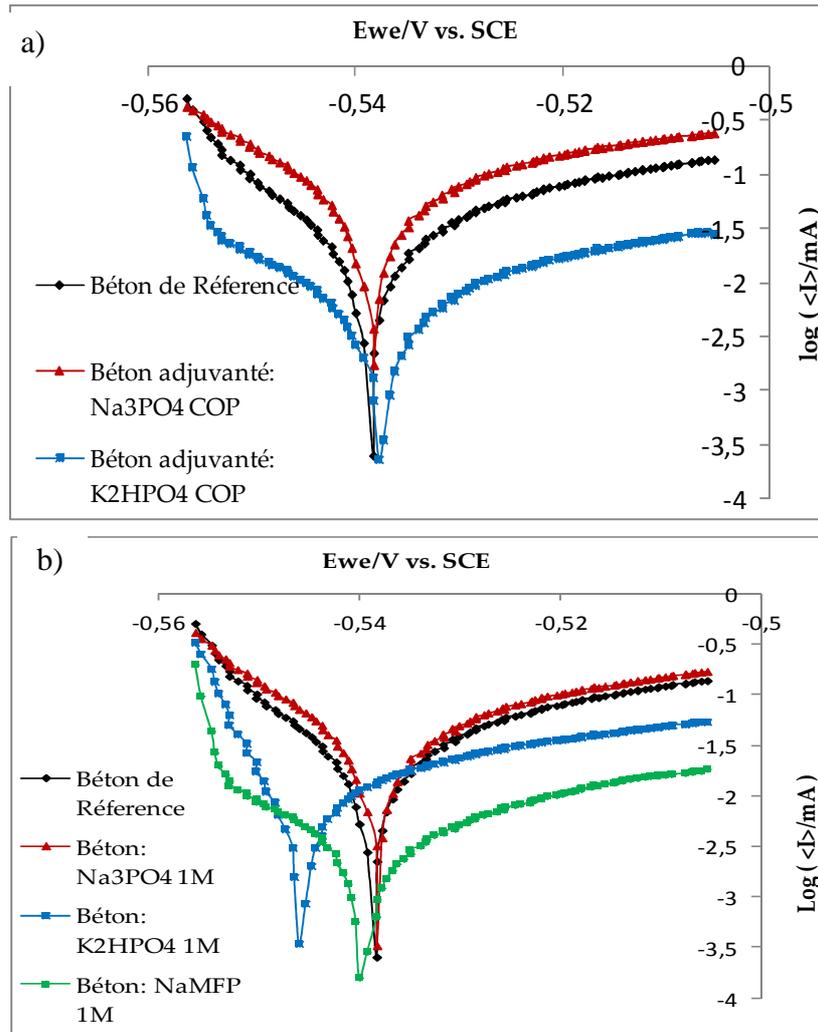


Figure 6.7: Diagrammes de Polarisation Linéaire: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur

Tableau 6.3: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier dans un Béton armé adjuvanté, et Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur

Type d'éprouvettes	E_{ocp} (mv)	E_{cor} (mv)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mv)	β_a (mv)	C_{corr} (mmpy)	EIi (%)
Béton de Référence	-792	-538,889	8,94	7,9	10,6	1,687 E-3	/
Béton adjuvanté NP Cop	-530	-527,807	4,52	6,9	8,5	1,027 E-3	49,44
Béton adjuvanté KP Cop	-515	-514,808	3,288	4,2	6,9	0,766 E-3	63,22
Béton de Référence	-792	-538,889	8,94	7,9	10,6	1,687 E-3	/
Béton prétraité NP 1M	-517	-516,235	2,542	4,9	6,4	0,41 E-3	71,56
Béton prétraité KP 1M	-428	-431,186	1,419	7,7	8,2	0,33 E-3	84,12
Béton prétraité NaMFP 1M	-435	-417,136	0,929	7,4	9,9	0,216 E-3	89,61

D'après la figure 6.7.a, on constate que les courbes de polarisation dans la partie anodique se présentent sous forme de droites parallèles indiquant un mécanisme d'activation pure [Lar, 04(a)].

L'action des produits inhibiteurs ajoutés se traduit par une diminution des valeurs de densités de courant anodique et cathodique, ce résultat montre que l'addition d'inhibiteurs à base de phosphate réduit la dissolution anodique du fer dans la gamme de potentiel étudiée.

Une légère diminution des valeurs des pentes anodiques est observée dans le cas de l'addition de K_2HPO_4 à Copt. Pour les branches cathodiques, le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus positives suite à l'addition d'inhibiteurs (soit par adjuvantation ou par immersion de l'armature dans 1M).

En outre, on détecte pour les deux modes d'inhibition une nette diminution des courants de corrosion, ces derniers sont plus faibles que celui enregistré dans le cas d'un béton de référence. Ce qui justifie l'effet bénéfique de l'addition d'inhibiteurs à base de phosphate dans le béton.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier prétraité par une concentration inhibitrice molaire 1M d'inhibiteur à base de phosphate, et enfoncée dans un béton ordinaire (Fig. 6.7.b), montre que le processus de prétraitement de l'armature entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques dans le cas du K_2HPO_4 et du NaMFP. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant sans affecter les valeurs des pentes cathodiques. Un résultat similaire a été obtenu par Simescu et El Idrissi [Sim, 09] où une région étendue passive existait dans la partie anodique de l'acier phosphaté.

On remarque par ailleurs, que les courbes de polarisation anodiques sont sous forme de droites Tafel dont leurs valeurs anodiques diminuent légèrement en présence d'une armature prétraitée.

A la lumière des résultats présentés dans le tableau 6.3, on constate que l'efficacité inhibitrice relative au premier mode d'inhibition (ajout d'inhibiteur) est inférieure à celle du second mode d'inhibition qui est le prétraitement des armatures par une concentration inhibitrice molaire 1M. Elle atteint une valeur maximale de 90% dans le cas d'un prétraitement de l'armature par 1M NaMFP pendant 1j. Cette valeur, nous dicte le choix du mode de prétraitement comme alternative de lutte contre la corrosion des armatures dans le béton soumis à la pénétration des ions chlores.

Les valeurs des taux de corrosion sont illustrées par la figure 6.8 en vue de comparer entre les deux modes d'inhibition.

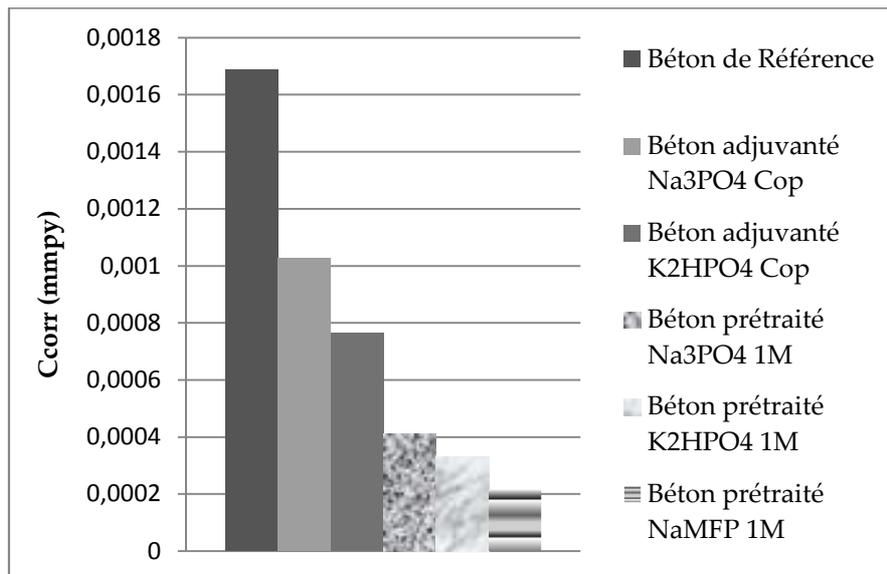


Figure 6.8 : Valeurs des taux de corrosion C_{corr} suivant les deux cas étudiés.

La figure 6.8 traduit l'évolution des taux de corrosion dans les deux cas étudiés d'inhibition. On distingue clairement des taux de corrosion d'autant plus inférieurs dans le deuxième mode se basant sur le prétraitement des armatures. Une faible valeur de C_{corr} a été détectée dans le cas du prétraitement par 1M NaMFP. En effet, l'action inhibitrice du Na₂PO₃F est attribuée à la formation des phosphates ainsi qu'à la formation d'un film passif constitué de Fe₃O₄·γ-Fe₂O₃ et FePO₄·H₂O [Alo, 96].

6.4.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation.

Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [Lan, 93].

6.4.3.1 Diagrammes de Niquist Impédance

L'étude du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier enfoncé dans un béton adjuvanté par deux types d'inhibiteurs à base de phosphate a été réalisée, aussi, des mesures électrochimiques ont été effectuées sur des bétons avec armatures prétraitées à 1M suivant la durée d'immersion adéquate déduite du chapitre 5. Les diagrammes de Niquist correspondant sont présentés par la figure 6.9.

Le circuit électrique équivalent représentant l'état du système est sous la forme suivante : R1+ C1/R2/ (Q3+R3), illustré par la figure 6.10.

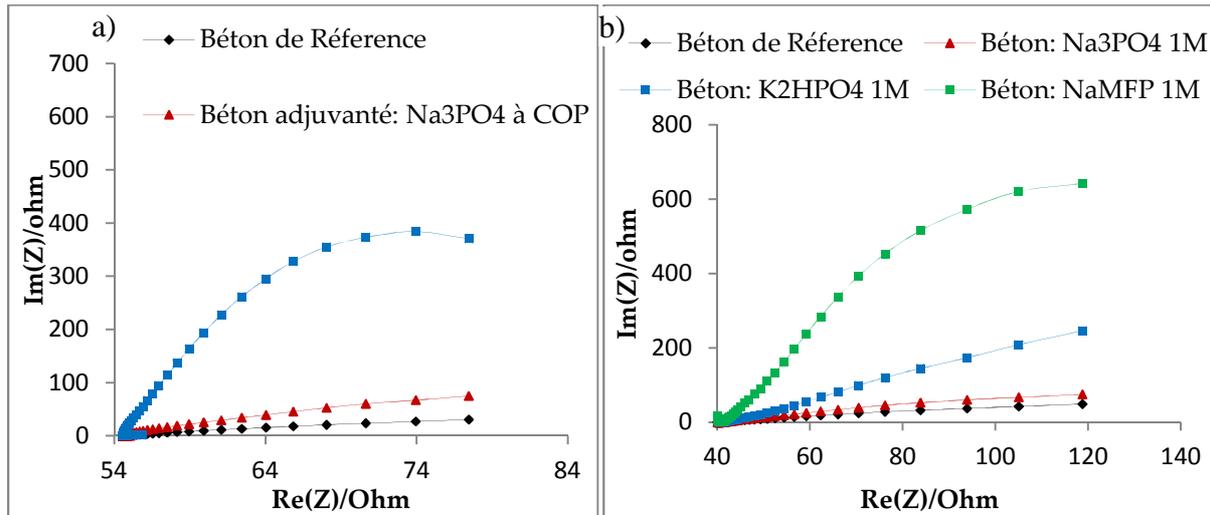


Figure 6.9: Diagrammes de Niquist Impédance: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur

Une résistance R_a est ajoutée au circuit électrique en parallèle afin de visualiser le processus d'adsorption de l'inhibiteur en surface du métal dans le cas du béton adjuvanté par une concentration optimale en inhibiteur. Cette résistance est nommée R_f dans le deuxième mode d'inhibition suite à la présence d'un film passif enveloppant l'armature : cas du prétraitement, elle caractérise ainsi la résistance du film passif formé par ce processus. De plus, une capacité d'élément de phase est additionnée au circuit proposé afin d'ajuster les différents paramètres du système (Rugosité de surface, hétérogénéité).

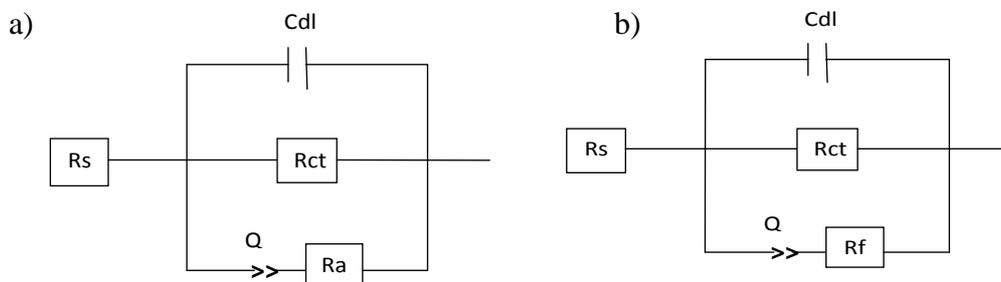


Figure 6.10 : Circuits électriques équivalents : a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur

- R_s : Résistance de l'électrolyte,
- R_{ct} : Résistance de transfert de charge,
- R_a : Résistance d'adsorption,
- R_f : Résistance du film formé,
- C_{dl} : Capacité double couche du film,
- Q : CPE (constante d'élément de phase).

D'après la figure 6.9, l'allure des diagrammes de Niquist révèle la présence de deux boucles fusionnées pour former une seule constante de temps dans les deux cas étudiés. Ainsi l'analyse de ces diagrammes d'impédance permet d'évaluer les caractéristiques électrochimiques de l'interface :

- Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [Mar, 03 ; Ela, 06], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [Li, 97 ; Yur, 06].

- On remarque sur la figure 6.9.a, que le diamètre du demi-cercle qui représente la résistance de transfert de charge [Dho, 06] est plus élevé dans le cas d'un béton adjuvanté par K_2HPO_4 à Copt par rapport au Na_3PO_4 à Copt. Ceci peut être attribué au pouvoir inhibiteur de K_2HPO_4 et par conséquent, la formation d'un film protecteur en surface de l'armature. En effet, les réactions qui se produisent entre les produits ajoutés et la phase de ciment hydraté demeurent complexes et ouvrent le domaine d'investigation pour de plus amples recherches.

- Par ailleurs, on détecte une valeur importante de R_{ct} dans le cas d'une armature prétraitée par 1M NaMFP. Dans les deux modes d'inhibition étudiés, la valeur de R_{ct} est supérieure à celle détectée dans un béton de référence. Ce qui confirme l'apport bénéfique de l'utilisation d'inhibiteurs à base de phosphate dans le béton, et plus précisément l'emploi du mode de prétraitement de l'armature par une concentration inhibitrice molaire.

- Chaque spectre d'impédance représente deux boucles rassemblées en parallèle simulé par le circuit électrique donné. A travers le circuit électrique proposé, on constate que le processus de diffusion n'intervient pas dans la cinétique de corrosion. Un résultat similaire a été obtenu par Ettayeb et col. [Ett, 07] dans sa recherche sur l'inhibition de la corrosion de l'acier par Na_3PO_4 , il a déduit que le circuit électrique simulant l'état du système ne contenait pas un élément de diffusion.

Les paramètres électrochimiques obtenus après simulation sont représentés dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de l'impédance de l'acier dans un Béton armé adjuvanté, et Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur

Echantillons	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F.cm ⁻²)	R_a ($\Omega.cm^2$)	Q (F.s ⁻¹)	$EI_{R_{ct}}$ (%)
Béton de Référence	354,4	395	0,044	0,737	0,052	/
Béton adjuvanté Na_3PO_4 C.opt	577,6	581,9	0,03	8,092	0,08	32,12
Béton adjuvanté K_2HPO_4 C.opt	658,8	724,7	0,024	27,18	0,033	45,50
Béton de Référence	354,4	395	0,044	0,737	0,052	/
Béton prétraité Na_3PO_4 1M	725,7	785,4	0,025	14,24	1,652E-3	49,70
Béton prétraité K_2HPO_4 1M	1019	1084	0,012	23,16	6,874E-3	63,56
Béton prétraité NaMFP 1M	1613	1695	9,864E-3	39,91	7,726E-3	76,70

Les valeurs de R_{ct} augmentent considérablement dans le cas de présence d'inhibiteurs soit adjuvanté ou par prétraitement de l'armature, tandis que la capacité du film formé diminue pour atteindre une valeur de $9,864 \text{ E-3 F/cm}^2$. Ce résultat montre ainsi l'effet inhibiteur important du NaMFP ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$). En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt augmente et plus la capacité de la double couche diminue [Laa, 10(b)]. D'autres auteurs [Sim, 09] suggèrent que l'augmentation de R_{ct} engendre le blocage de la surface de l'acier et la diminution de la surface active relative à la formation du film passif.

La figure 6.11 illustre les efficacités inhibitrices obtenues par les deux méthodes SIE et polarisation linéaire. La meilleure efficacité a été identifiée dans le cas du prétraitement de l'armature par une 1M NaMFP ; elle atteint 77 %.

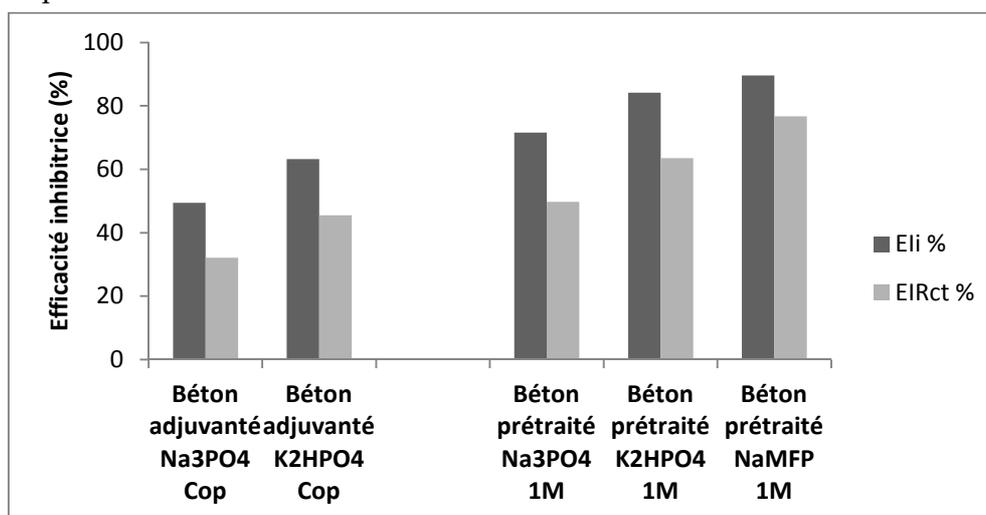


Figure 6.11: Efficacités inhibitrices obtenues par les méthodes électrochimiques.

L'histogramme illustré dans Fig 6.11, montre clairement que les efficacités obtenues par les deux méthodes électrochimiques sont en bon accord, bien qu'on détecte un léger écart entre les valeurs des efficacités obtenues par SIE et polarisation linéaire. Ce qui peut être attribué aux différents paramètres qui rentrent en jeu dans le cas des mesures par spectroscopie d'impédance.

Une même observation a été signalée par Lebrini [Leb, 05], à travers la quelle il a trouvé des valeurs des efficacités obtenues par SIE et polarisation inférieures à celles obtenues par perte de masse, il a rendu cela à l'écart relatif au temps des tests entre les différentes méthodes.

6.4.3.2 Diagrammes de Bode – Angle de phase

La figure 6.12 regroupe les diagrammes de Bode impédance et angle de phase de l'acier enfoncé dans un Béton armé adjuvanté, et Béton avec armatures prétraités à 1M d'inhibiteur.

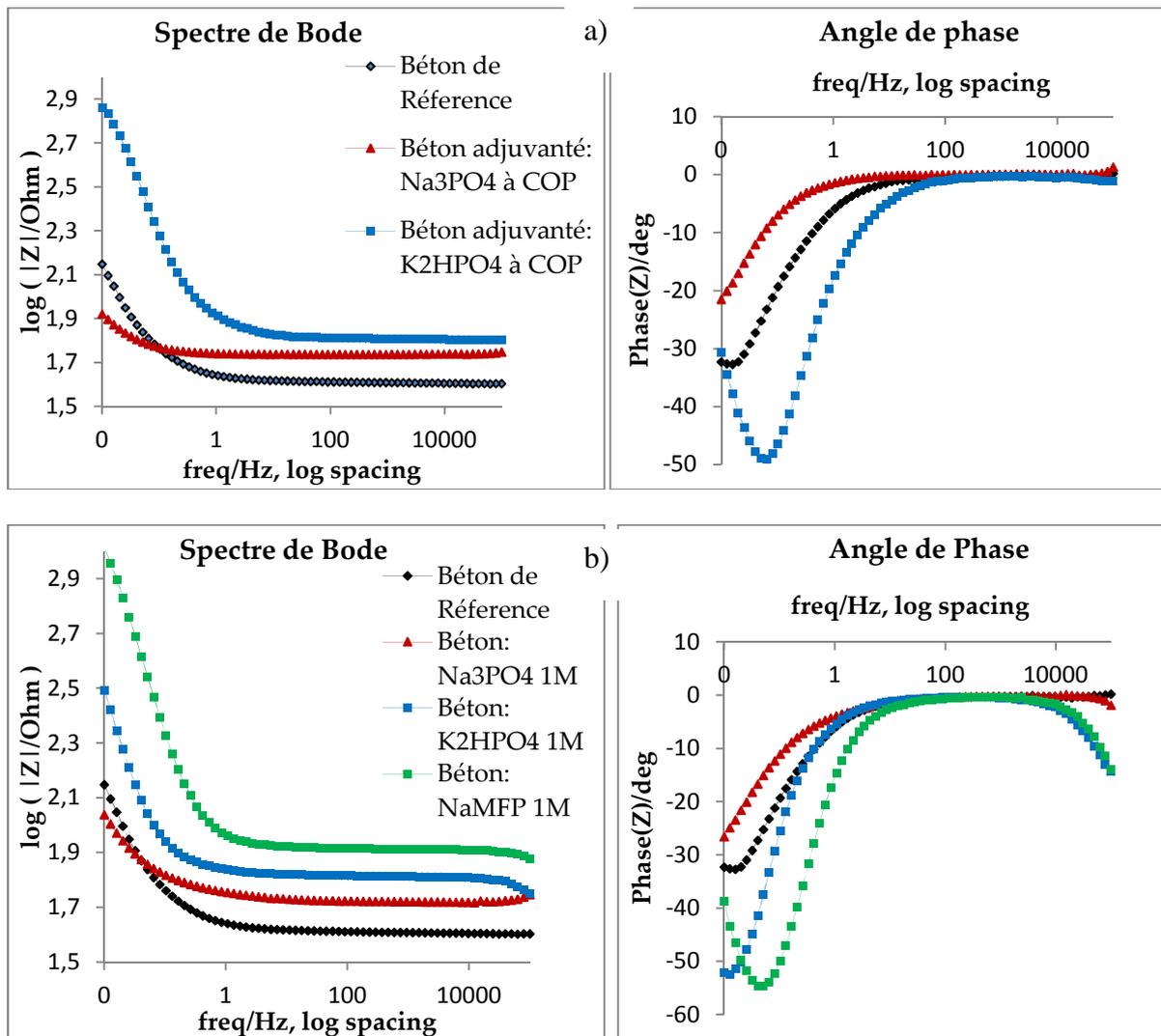


Figure 6.12: Diagrammes de Bode- Angle de Phase: a) Béton armé adjuvanté, b) Béton avec armatures prétraitées à 1M d'inhibiteur

Au vu de la figure 6.12.a, qui illustre les diagrammes de Bode impédance et angle de phase, on constate que, l'inhibiteur K₂HPO₄ à C_{opt} donne une résistance maximale de transfert de charge. La même remarque est à faire dans le cas du 1M NaMFP (voir Fig. 6.12.b) qui offre une meilleure protection contre la corrosion [Man, 09].

Nos résultats sont en bon accord avec la littérature, Andrade et col. [And, 92] ont déduit que l'initiation de la corrosion est retardée en présence de NaMFP ; de plus l'action de NaMFP était similaire à celle montrée par l'addition de phosphates. Il est clair que les résultats que nous avons obtenus, expriment l'apport bénéfique de l'utilisation du NaMFP comme produit de prétraitement des armatures bien que les phosphates offrent de leur côté, une protection de l'armature contre la corrosion.

6.5 Etat des armatures après les tests électrochimiques

6.5.1 Généralités sur les produits de corrosion

Lorsque les aciers sont noyés dans le béton frais, la solution alcaline des pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche d'oxyde, appelée film passif [Ros, 89 ; Ben, 99 et Bro, 97]. Ce phénomène appelé passivation, n'arrête pas la réaction de corrosion, mais la limite à quelques microns par année [Ros, 89]. Cependant, les structures sont soumises à des conditions environnementales impliquant la pénétration d'agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates; la présence de ces ions et particulièrement les ions chlorures au pourtour des armatures compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosion.

La rouille est composée de plusieurs oxydes et hydroxydes qui possèdent différentes propriétés. La réaction de corrosion qui implique la précipitation des produits de corrosion autour des armatures est complexe. Selon les conditions autour des armatures, cette réaction peut favoriser la formation de certains produits de corrosion et limiter la précipitation des autres. La magnétite (Fe_3O_4), maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) et hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les produits de corrosion typiques que l'on retrouve dans le béton [Duf, 04 ; Ali, 00 ; Cor, 03 ; Mar, 04 ; Chi, 05].

Duffo et col. [Duf, 04] ont analysé la rouille provenant d'une structure exposée aux chlorures âgée de 65 ans en condition urbaine. Leurs observations démontrent qu'il y a deux couches de produits de corrosion, une première couche intérieure noire, dense et adhérente, puis une couche extérieure rouge-brun, faible, poreuse et non adhérente. Ils ont aussi signalé une prédominance de magnétite (Fe_3O_4) avec des pics de goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et quelques pics de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) dans la couche de rouille interne et dense. Dans la couche externe, seulement la lépidocrocite et la goéthite ont été trouvées. La présence de ces deux couches est également confirmée par Marcotte et Hanson [Marc, 03] et Aligizaki et col. [Ali, 00] pour le même type d'exposition.

Les investigations effectuées sur les structures de béton en service démontrent aussi que les oxydes sont habituellement distribués inégalement autour des armatures. Les produits de corrosion semblent diffuser de l'armature pour précipiter dans la matrice cimentaire [Par, 06].

Le volume des produits de corrosion peut être plus de six fois plus grand que le volume de fer [Man, 81]. Cette expansion provoque des contraintes de traction dans la pâte de ciment durcie qui mène à la fissuration, l'écaillage, la dégradation de l'enrobage du béton, et la détérioration totale de la structure.

6.5.2 Nature du film inhibiteur formé par les phosphates

En fonction de leurs paramètres structuraux, les films inhibés sont divisés soit en une seule couche soit en multicouches, lorsque quelques couches d'un ou de différents polymères sont formées, et assemblés avec des films qui contiennent des matières combinées avec les couches de film polymère. Afin de protéger le métal des effets externes et des dommages mécaniques, il est préservé par confinement à l'aide d'un film inhibé, à l'intérieur duquel un milieu est créé qui permet d'éviter la corrosion [Gol, 05].

Les phosphates et les silicates sont des inhibiteurs précipitants, ils sont d'abord adsorbés en surface avant de former le film passif; une réaction de précipitation entre les cations du métal et l'inhibiteur conduit au dépôt d'un film barrière tridimensionnel en surface du métal [Caf, 10].

Le traitement de la surface du métal à l'aide d'une matière chimique inorganique comme les phosphates est très connu, du fait que la surface du métal sera convertie en une couche de protection compacte et homogène composée de cristaux insolubles [Man, 09]. Différents traitements au phosphate sont largement utilisés pour la protection anticorrosion des vis, écrous, boulons, les composants des freins, des composants d'embrayage, pièces de moteur et plusieurs autres, d'où, le traitement au phosphate joue un rôle très important [Gua, 03].

Des cristaux de phosphophyllite et hopeite ont été obtenus sur un substrat en acier laminé à froid et galvanisés respectivement [Teg, 90]. Les phosphates Na_3PO_4 ou NaHPO_4 agissent à la surface du fer en deux étapes : une première étape où l'anion PO_4^{3-} ou HPO_4^{2-} interagit avec le fer disponible à la surface du métal pour former un film de phosphate de fer qui croît en épaisseur. Dans une seconde étape il y a formation de Fe_3PO_4 et Fe_2O_3 protecteurs [ACI, 92].

6.5.3 Observation visuelle des armatures étudiées

Après la réalisation des mesures électrochimiques nous avons procédé à la destruction des éprouvettes afin de détecter l'état des armatures suivant les trois catégories étudiées.

La figure 6.13 représente les armatures après écrasement des éprouvettes afin de détecter l'état du film formé suivant les deux modes étudiés et ceci après l'application du processus de corrosion accélérée et mesures électrochimiques.

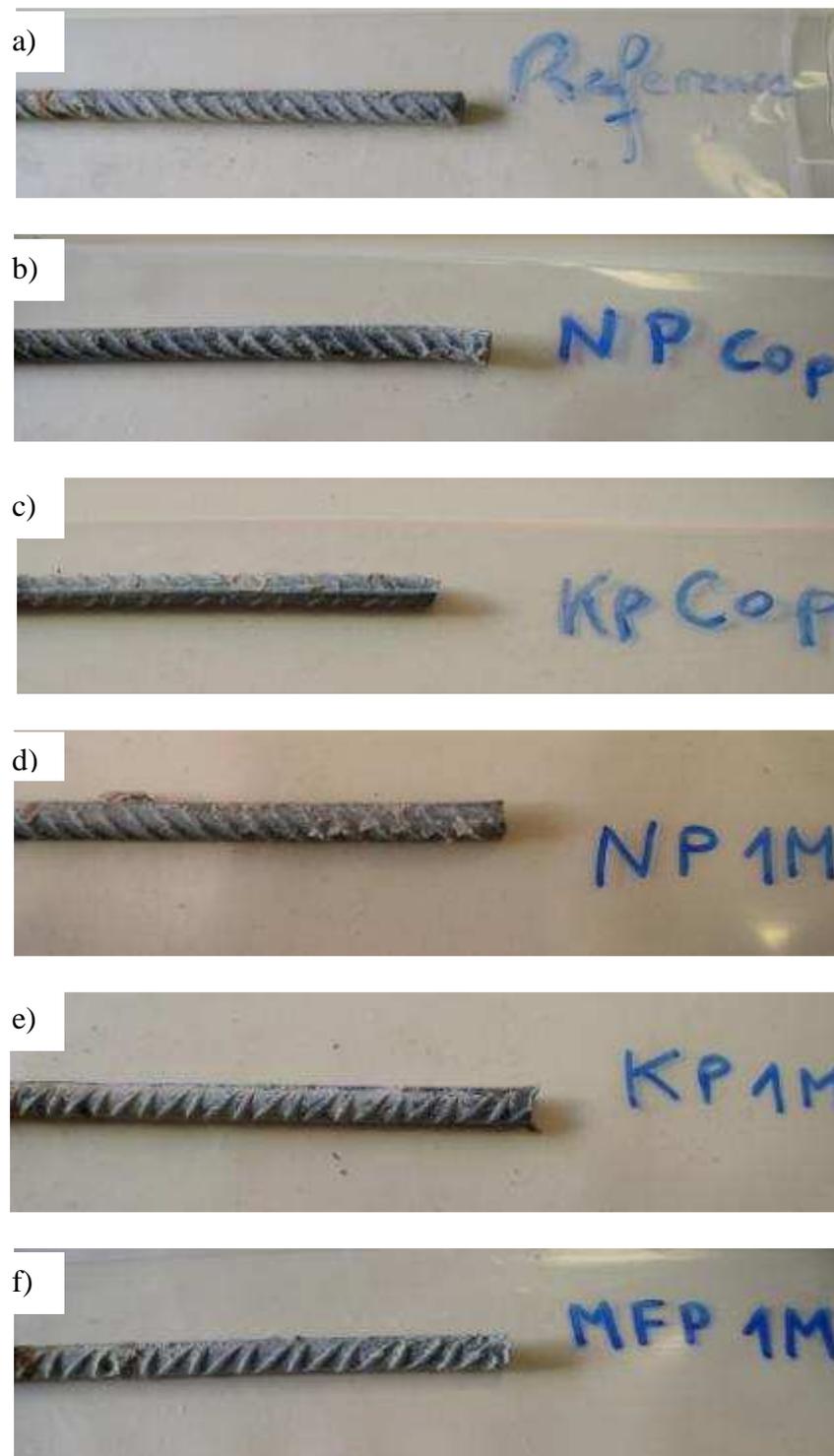


Figure 6.13: Observation visuelle des armatures après écrasement des éprouvettes.

L'aspect visuel des aciers après les tests ne montre pas de traces de rouille ou d'attaque localisée sur les échantillons prétraités à 1M (Figs 6.13 d, e et f). Par ailleurs, on détecte des zones de ternissement et de rouille spécialement dans l'échantillon de référence sans inhibiteur.

Sur la figure 6.13.b, on constate quelques taches de rouille suite à des zones affectées par l'amorçage de la corrosion, ce qui justifie l'attaque du métal suite au processus de corrosion accélérée. Ainsi, l'inhibiteur doit atteindre l'armature et assurer la protection avant la destruction du film passif par les chlorures.

Ce qui justifie notre choix pour le prétraitement des ronds en acier comme moyen de lutte contre l'amorçage de la corrosion. En effet, cette analyse confirme que le prétraitement des armatures par des inhibiteurs à base de phosphate protège l'armature et retarde l'amorce de la corrosion dans un béton exposé à un milieu pollué par les chlorures.

6.6 Conclusion

L'inhibition de la corrosion des armatures à l'aide de produits à base de phosphate a été traitée dans ce chapitre sur des éprouvettes en béton ordinaire. Des tests de corrosion accélérée ont été effectués pendant huit jours afin de simuler un état réel d'une structure exposée à un environnement agressif qui est dans notre cas les ions chlorures (3% de NaCl).

Les éprouvettes réalisées comprennent trois catégories : la première est constituée d'éprouvettes en béton adjuvanté par une concentration optimale en inhibiteur (Na_3PO_4 Copt et K_2HPO_4 Copt) avec armature simple, la deuxième catégorie comporte des échantillons avec armatures prétraitées avec une concentration molaire (1M Na_3PO_4 , 1M K_2HPO_4 , 1M NaMFP) suivant la durée d'immersion déduite du chapitre 5. Tandis, que la troisième catégorie représente le béton de référence sans inhibiteur ajouté et sans prétraitement de l'armature.

Les résultats obtenus à l'aide de mesures électrochimiques révèlent une diminution du courant de corrosion pour les éprouvettes de béton traités par rapport à l'éprouvette témoin. La meilleure inhibition a été identifiée pour l'éprouvette dont l'armature est prétraitée par 1M NaMFP ; la résistance de transfert de charge est très élevée, par conséquent l'efficacité inhibitrice atteint environ 77% justifiant ainsi un taux de protection amélioré.

Pour les échantillons de béton adjuvanté, nous avons constaté que l'addition d'une concentration optimale en K_2HPO_4 offre une protection modérée justifiée par les paramètres électrochimiques obtenus à l'aide des tests de SIE et polarisation.

A travers l'observation visuelle de l'état des armatures après destruction des éprouvettes, on ne détecte aucune trace de corrosion pour les deux catégories de béton adjuvanté et avec armatures prétraitées, tandis que des taches de rouille indiquant une corrosion localisée ont été signalées dans l'échantillon de béton témoin. En effet, cette analyse confirme que le prétraitement des armatures par des inhibiteurs à base de phosphate protègent l'armature et retardent l'amorçage de la corrosion dans un béton exposé à un milieu pollué par les chlorures.

Conclusion Générale

L'application d'inhibiteurs de corrosion est l'une des techniques utilisées pour l'inhibition d'une corrosion possible des armatures dans les structures en béton armé. Cette technique réduit le taux de corrosion en bloquant les sites de réactions anodiques, cathodiques, ou les deux en même temps. Bien que de nombreuses études aient traité l'influence de la protection contre la corrosion par l'addition d'inhibiteurs à la masse du béton frais pour une construction neuve, le comportement à long terme de ces bétons adjuvantés n'est pas encore justifié. Il est essentiel que l'inhibiteur non seulement pénètre à travers les pores du béton, mais aussi parvienne à accéder à l'armature dans des concentrations suffisantes pour inhiber la corrosion.

La technique de prétraitement des armatures par une concentration inhibitrice molaire a été suggérée dans cette étude en utilisant trois inhibiteurs à base de phosphate qui ont démontré des propriétés inhibitrices par mesures gravimétriques et électrochimiques dans des solutions synthétiques du béton; et justifiés par la suite dans des éprouvettes en béton incorporant des armatures préalablement traitées suivant une durée d'immersion bien déterminée. Et ceci afin d'assurer une concentration suffisante d'inhibiteur au niveau de l'armature.

Bien que les deux techniques d'application des inhibiteurs de corrosion puissent être utilisées avec seulement un léger impact, la méthode de prétraitement des armatures a prouvé une meilleure inhibition de la corrosion des armatures.

Plusieurs travaux dans la littérature ont démontré l'efficacité des nitrites de calcium et les revêtements de l'acier par phosphate de zinc et de chromates contre la corrosion, cependant, leur effet de toxicité a limité leurs utilisations dans le béton. A cet effet, le recours aux inhibiteurs à base de phosphate demeure une nouvelle stratégie qui nous a incité à étudier l'efficacité de plusieurs produits à base de phosphate qui sont, le Phosphate de Sodium Na_3PO_4 , le Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 et le Monofluorophosphate de sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ contre la corrosion des armatures dans trois milieux d'étude: le milieu 1 simule le milieu marin de la méditerranée, le milieu 2 simule les solutions des pores du béton saturé contaminé par les chlorures et le milieu 3 qui est le milieu synthétique du béton pollué par les chlorures.

Les techniques d'évaluation de la corrosion des armatures que ce soient gravimétriques ou électrochimiques ainsi que des mesures analytiques se basant sur la microscopie électronique à balayage et diffraction aux rayons X ont été exposées dans ce travail de recherche; d'abord dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton et ensuite sur des corps d'épreuve en béton local.

Les résultats de l'évolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations en inhibiteur, ainsi que l'évaluation des efficacités inhibitrices des trois produits chimiques à

base de phosphate, par mesures gravimétriques se basant sur des essais de perte de masse sous les conditions d'étude (température constante égale à 25° C, temps estimé des essais égal à 24h) ont révélé que l'inhibiteur $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ procure une meilleure protection contre la corrosion. Son efficacité inhibitrice a dépassé les 90% dans les deux milieux synthétiques du béton. En revanche, le phosphate de sodium et le monohydrogénophosphate de potassium ont aussi démontré des propriétés inhibitrices à concentrations plus faibles que celles du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, d'où l'intérêt de leur utilisation comme inhibiteur de corrosion dans le béton.

Par ailleurs, une étude cinétique de la corrosion par perte de masse a été réalisée à l'aide des trois inhibiteurs afin de contrôler l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les trois milieux d'étude contaminés par les chlorures pendant une durée de 30 jours, afin de révéler la meilleure protection contre la corrosion dans le temps pour les trois produits suscités tout en relevant le pH à chaque fin de test. Les résultats de cette étude cinétique ont sélectionné le $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ comme meilleur produit inhibiteur suivi du K_2HPO_4 et Na_3PO_4 .

L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des trois produits étudiés à base de phosphates ainsi que l'influence du pH des solutions sur l'inhibition de la corrosion de l'acier fait apparaître une meilleure efficacité inhibitrice associée au $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ avec des propriétés inhibitrices presque similaires pour les deux autres produits qui feront l'objet de plus amples recherches. Une étude de l'influence du pH des solutions à t initiale et à t après 24h a révélé que la cinétique de la corrosion influe sur le pH des solutions. On distingue, dans les trois milieux étudiés, que le pH titré après 24h diminue par rapport au pH à t initial, à cause de la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

Afin de valider l'hypothèse que l'action des ions phosphates est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. En effet, pour les trois inhibiteurs testés dans les trois milieux; nous avons trouvé que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Des mesures électrochimiques définissant le mécanisme d'inhibition et les différents paramètres de corrosion pour les trois produits inhibiteurs ont été effectuées sous les mêmes conditions d'étude. L'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations en inhibiteurs dans trois milieux d'étude distincts a révélé que l'addition de concentrations croissantes en inhibiteurs influe considérablement sur l'efficacité inhibitrice des produits testés dans les trois milieux d'étude jusqu'à atteindre une concentration optimale au-delà de laquelle les vitesses de corrosion commencent à augmenter et par conséquent le taux de protection diminue. Cette concentration optimale est différente pour les trois produits testés dans les trois milieux d'étude. Les résultats des mesures gravimétriques ont été confirmés par méthodes

électrochimiques. Cette concentration optimale a été exploitée dans la confection d'éprouvettes en béton adjuvanté par chaque inhibiteur étudié.

La deuxième partie de cette étude traite l'influence du prétraitement des armatures sur l'inhibition de la corrosion. Les aciers ont été préalablement immergés dans des solutions inhibitrices molaires 1M de chaque produit inhibiteur. Une durée d'immersion adéquate a été déduite par mesures électrochimiques (potentiel à circuit ouvert, courbes de polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique) pour chaque inhibiteur.

A travers les résultats obtenus, concernant le Na_3PO_4 , nous avons déduit qu'un prétraitement de l'acier de 28j testé ensuite dans le Milieu 1 procure une meilleure inhibition ; tandis que pour le Milieu 2 et Milieu 3 une durée d'immersion de 1j dans la solution inhibitrice molaire 1M Na_3PO_4 est suffisante pour offrir une protection maximale. Dans le cas du K_2HPO_4 , une durée d'immersion de 1j dans K_2HPO_4 1M testé dans Milieu 1 est susceptible d'inhiber la corrosion de l'acier. Par contre, dans les deux autres milieux d'étude, une période d'immersion de 7j offre des résultats prometteurs. Tandis que pour le troisième inhibiteur $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, nous avons constaté qu'une durée d'immersion de 14j dans $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 1M testé ensuite dans le Milieu 1 procure une meilleure inhibition. Alors que dans les deux autres milieux alcalins, une période de rinçage de 1j dans la solution inhibitrice molaire procure la meilleure inhibition.

D'après l'analyse de la morphologie de la surface de l'acier prétraité suivant les différentes durées d'immersion: 1, 7, 14 et 28j par microscopie électronique à balayage et aussi par analyse de surface EDX pour les trois inhibiteurs testés, on a pu conclure l'existence d'une structure compacte d'un film formé soit d'aiguilles rassemblées sous forme de cristaux homogènes dans le cas du Na_3PO_4 , ou bien d'une couche poreuse spongieuse incluant des bulles d'air incorporés lors de l'immersion de l'acier dans le cas du K_2HPO_4 . Alors que pour le $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, on détecte la présence de granules et nodules organisées uniformément disposées s'apparentant communément à des roses de sables.

Une analyse comparative de la morphologie de la surface de l'acier immergé dans les trois milieux d'étude en absence d'inhibiteurs pendant 14 jours (durée médiane) a été effectuée afin d'identifier la nature des produits précipités en surface de l'acier ainsi que l'état du film formé et ceci afin de mettre en évidence le degré de protection ou d'inhibition des armatures en présence d'un béton adjuvanté par une concentration optimale en inhibiteur ; et par conséquent mettre en exergue l'avantage du prétraitement des armatures par la solution inhibitrice molaire et son pouvoir inhibiteur contre la corrosion des armatures. Donc, la morphologie de la surface de l'acier examinée par MEB et aussi par analyses de surface EDX confirment la réponse en impédance électrochimique et montrent que les changements observés sur la surface de l'acier prétraité améliorent d'avantage les propriétés anti corrosives des produits inhibiteurs à base de phosphate.

Par conséquent des éprouvettes en béton incorporant des armatures prétraitées ont été confectionnées et testées aussi par mesures électrochimiques. Les éprouvettes réalisées comprennent trois catégories: la première est constituée de corps d'épreuve en béton adjuvanté par une concentration optimale en inhibiteur (Na_3PO_4 C.opt et K_2HPO_4 C.opt) avec armature n'ayant subi aucun traitement, la deuxième catégorie comporte des échantillons avec armatures prétraitées avec une concentration molaire (1M Na_3PO_4 , 1M K_2HPO_4 , 1M NaMFP) suivant la durée d'immersion déduite du chapitre 5. Tandis que la troisième catégorie représente le béton témoin, sans inhibiteur ajouté et sans prétraitement de l'armature.

Les résultats obtenus à l'aide des mesures électrochimiques révèlent une diminution du courant de corrosion pour les éprouvettes confectionnées par rapport à l'éprouvette de référence. Une meilleure inhibition a été détectée dans le cas d'un échantillon qui contient une armature prétraitée par 1M NaMFP, la résistance de transfert de charge est très élevée, par conséquent l'efficacité inhibitrice atteint environ 77% justifiant ainsi un taux de protection amélioré. Pour les échantillons de béton adjuvanté, nous avons constaté que l'addition d'une concentration optimale en K_2HPO_4 offre une protection modérée justifiée par les paramètres électrochimiques obtenus à l'aide des tests de SIE et polarisation.

A travers l'observation visuelle de l'état des armatures après destruction des éprouvettes, on ne détecte aucune trace de corrosion pour les deux catégories de béton adjuvanté et avec armatures prétraitées, tandis que des taches de rouille indiquant une corrosion localisée ont été signalées dans l'échantillon de béton de référence. En effet, cette analyse confirme que le prétraitement des armatures par des inhibiteurs à base de phosphate protège l'armature et retarde l'amorçage de la corrosion dans un béton exposé à un milieu pollué par les chlorures.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans des structures en béton armé intéresse actuellement les ingénieurs, chimistes et corrosionnistes, vu que le phénomène de corrosion des armatures présentes dans le béton armé est clairement reconnu comme l'un des facteurs majeurs favorisant la perte de performance des ouvrages existants. Le chapitre 1 a permis, dans un premier temps, de mettre en lumière, à partir de travaux publiés dans la littérature, différents mécanismes dissipatifs liés à l'interface acier/béton et au béton. L'allure des résultats obtenus a permis, qualitativement, de corroborer ceux publiés par d'autres auteurs sur les produits à base de phosphate utilisés dans d'autres milieux.

L'obligation au recours à des produits qui protègent l'environnement, nous a amené à tester plusieurs produits chimiques à base de phosphate d'abord dans une solution synthétique simulant la solution des pores du béton et ensuite dans des échantillons en béton armé ordinaire afin d'évaluer leurs efficacités à empêcher ou retarder le plus longtemps possible la corrosion des armatures dans une logique préventive plutôt que corrective.

Dans le cadre de ce travail de thèse, une concordance entre les résultats obtenus par gravimétrie et électrochimie est signalée. Nous pouvons néanmoins noter, que la pertinence de cette approche est étroitement liée à la qualité des connaissances statistiques des variables impliquées dans l'analyse. Etant donné que les mécanismes liés au phénomène de corrosion sont complexes, et même ceux en relation avec l'inhibition de la corrosion.

A la lumière des résultats déduits par mesures électrochimiques sur des éprouvettes en béton armé, on remarque que l'addition d'inhibiteurs à base de phosphate à faibles concentrations dans l'eau de gâchage procure une protection notable contre l'effet de corrosion. Par ailleurs, le prétraitement des armatures par une concentration inhibitrice 1M induit aussi une chute remarquable du courant de corrosion à comparer avec l'échantillon de référence. Cette dernière conclusion nous amène à suggérer l'incorporation des produits inhibiteurs à base de phosphate dans des mortiers de réparation dans le cas d'une dégradation sévère par la corrosion.

La variété des inhibiteurs étudiés, ainsi que les modes d'inhibition appliquées (adjuvantation et prétraitement) ouvrent de larges perspectives dans le domaine de l'inhibition de la corrosion à un stade préventif : cas des bétons adjuvantés.

Les perspectives de cette étude peuvent être scindées suivant deux axes principaux :

Il est judicieux d'étudier la compatibilité des inhibiteurs testés avec le matériau béton ; ces derniers ne doivent pas altérer ses propriétés mécaniques.

Aussi, dans un souci de réfection des ouvrages dégradés et dont les armatures sont rouillées, la solution du prétraitement des armatures demeure fiable, seulement pour la reconstitution du béton dégradé, un travail important reste à réaliser sur la fonction adhérence de mortiers formulés, adjuvantés par les produits testés.

De plus, il apparaît indispensable de procéder à la détermination de la concentration de l'inhibiteur au droit de l'armature, à des échéances définies contractuellement, sur la base d'essais non destructifs.

Références Bibliographiques

Normes

- [Iso, 86] ISO (standard), 8044 : définition des termes relatifs à la corrosion (1986).
- ASTM B 117-94 : Tests de corrosion artificielle (1994).
- ASTM C 876 : Méthode d'essai standard du potentiel demi-cellule de l'armature en acier non traitée enfoncée dans le béton (1970).
- ASTM G 109 : Méthode d'essai standard pour la détermination des effets des adjuvants chimiques sur la corrosion des armatures dans le béton exposé à des environnements de chlorures (2000).
- ASTM G 1-03 : Méthode normalisée de préparation, de nettoyage, et d'enlèvement des produits de corrosion (2005).
- ASTM G 1-72 : Recommandations pratiques pour la préparation, nettoyage et évaluation de la corrosion des échantillons testés (1979).
- [ACI, 92] ACI 318-89, Building code requirements for reinforced concrete, American concrete institute, Détroit (1992).
- [NFP, 81] NF P 18-404, Bétons, essais d'étude, de convenance et de contrôle confection et conservation des éprouvettes, Editée par AFNOR, 1981, p. 4.

A

- [Abd, 09] Abd El Aal E.E., Abd El Wanees S., Diab A., Abd El Haleem S.M., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions under natural corrosion conditions, *Corrosion Science*, 51 (2009), 1611–1618
- [Afi, 08] Afidah A. R., Rocca E., Steinmetz J., Kassim M.J., Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corrosion Science*, 50 (2008), 1546-1550.
- [Ale, 11] Alexandre Pacheco R., Schokker A. J., Jeffery Volz S., Trey Hamilton H. R., Linear polarisation resistance tests on corrosion protection degree of post-tensioning grouts, *ACI Materials Journal*, 108 (2011), 365- 370.
- [Ali, 00] Aligizaki K. K., Rooij M. R., Macdonald D. D., Analysis of iron oxides accumulating at the interface between aggregates and cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000), 1941-1945
- [Alo, 96] Alonso C., Andrade C., Argiz C., Malric B., $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, *Cement and Concrete Research*, 26(1996), 405-415.
- [Alo, 02] Alonso C., Castellote M., Andrade C., Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements, *Electrochimica Acta*, 47(2002), 3469-3481.

- [Aid, 12] Al-Dulaijana S.U., Maslehuddina M., Shameema M., Ibrahima M., Al-Mehthelb M., Corrosion protection provided by chemical inhibitors to damaged FBEC bars, *Construction and Building Materials*, 29 (2012), 487–495.
- [And, 49] Anderson C.O., Method of producing monofluorophosphate, Ozark Mahoning Company, USA, US Patent, 2 (1949), 481.
- [And, 92] Andrade C., Alonso C., Acha M., Malric B., Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete, *Cement and Concrete Research*, 22 (1992), 869-881.
- [And, 01] Andrade C., Keddam M., Novoa X. R., Perez M. C., Rangel C. M., Takenouti H., Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry, *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 3905 –3912.
- [And, 08] Andreev N. N., Starovoitova E. V., Lebedeva N. A., Steel Corrosion Inhibition by Benzoic Acid Salts in Calcium Hydroxide Solutions, *Protection of Metals*, 44 (2008), 688–691.
- [Ann, 06] Ann K.Y., Jung H.S., Kim H.S., Kim S.S., Moon H.Y., Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006), 530 – 535
- [Ans, 04] Anstice D., Page C. L., Page M., The pore solution phase of carbonated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 35 (2004), 377–388
- [Ant, 77] Antropov L.I., Formal theory of organic corrosion inhibitors. *Prot. of Metals*, 13 (1977), p. 323
- [Apo, 06] Apostolopoulos C A., Michalopoulos D., Effect of corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel, *Journal of materials engineering and performance*, ASM International, 15 (2006), 742-748.
- [Ara, 02] Aramaki K., Self-healing protective films prepared on zinc by treatments with cerium (III) nitrate and sodium phosphate, *Corrosion Science*, 44 (2002), 2621–2634
- [Ash, 95] Ashour E. A., Ateyat B. G., The effect of phosphates on the susceptibility of a-Brass to stress corrosion cracking in sodium nitrite, *Corrosion Science*, 37 (1995), 371-380.

B

- [Bab, 95] Baboian R., *Corrosion Tests and Standards ASTM*, Philadelphia, 1995
- [Bag, 03] Baghabra Al-Amoudi O.S., Maslehuddin M., Lashari A.N., Almusallam A., Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003), 439–449
- [Bar, 83] Bard A. J., Faulkner L.R., *Electrochimie, principe, méthodes et applications*, Edition Masson, Paris, (1983), 239-241.
- [Bar, 08] Baroghel Bouny V., Capra B., Laurens S., *La durabilité des bétons*, Association Technique de l'industrie des liants hydrauliques, Paris, 2008, p. 840
- [Bas, 05] Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simoes A.M., Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc, *Progress in Organic Coatings*, 52 (2005), 339–350

- [Bat, 01] Batis G., Routoulas A., Rakanta E., Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003), 109–115
- [Bel, 00] Belaid F., Arliguie G., Francois R., Corrosion products of galvanized rebars embedded in chloride-contaminated concrete, *Corrosion*, 56 (2000), 960–965
- [Bel, 05] Beldjilali F., Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄ 1M, *Projet de Fin d'études en chimie et génie des procédés*, (2005), Université de Tlemcen, Algérie.
- [Ben, 99] Bentur A., Diamond S., Berke N., *Steel corrosion in concrete - Fundamentals and civil engineering practice*, E & FN Spon, p. 201.
- [Ben, 00] Bentiss F., Traisnel M., Gengembre L., Lagrenée M., Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole, *Original Research Article, Applied Surface Science*, 161 (2000), 194-202.
- [Ben, 04] Benali O., Larabi L., Traisme M., Gengembre L., Harek Y., Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄, *Applied surface science*, Ed. Elsevier, 253 (2007), 6130-6139.
- [Ben, 05] Bensoltane S., Etude électrochimique d'acier de gazoduc API-5L X60 dans le milieu environnant et leur protection par polyphosphate, *Mémoire de Magister*, 2005, Université d'Oran, Algérie.
- [Ben, 07] Benali O., Larabi L., Traisme M., Gengembre L., Harek Y., Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄, *Applied surface science*, Ed. Elsevier, 253 (2007), 6130-6139.
- [Ben, 08] Benzina Mechmeche L., Dhouibi L., Ben Ouezdou M., Triki E., Zucchi F., Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens, *Cement and Concrete Composites*, 30 (2008), 167–173
- [Ber, 02] Bertolini L., Gastaldi M., Pedferri M. P., Redaelli E., Prevention of steel corrosion in concrete exposed to seawater with submerged sacrificial anodes, *Corrosion science*, 44 (2002), 1497-1513.
- [Ber, 04] Berub M. A., Tremblay C., Fournier B., Thomas M. D., Stokes D. B., Influence of lithium-based products proposed for counteracting ASR on the chemistry of pore solution and cement hydrates, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), 1645–1660
- [Bis, 04] Bisson R., Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réailisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats, *thèse de Doctorat*, 2004, Ecole polytechnique de Paris, France.
- [Bla, 06] Blanco G., Bautista A., Takenouti H., EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, *Cement and Concrete Composites*, 28 (2006), 212–219.
- [Bof, 91] Boffard B. F., Sherbondy A. M., Monofluorophosphate solubility inhibitor of lead in potable water sources, *Calgon Corporation*, 481 (1991), 669.

- [Bom, 05] Bommersbach P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, Décembre, (2005), INSA de Lyon, France, 15 – 24
- [Bon, 83] Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Keddam M., Tribollet B., Journal of electrochemical Society, 130 (1983), 753.
- [Bou, 93] Bounoughaz M., Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage, Mémoire Master Sciences, Ecole des gradués, Juillet, (1993), Université Laval, Montréal, Québec, 17-24.
- [Bou, 05] Bommersbach P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de Doctorat, 2005, Toulouse – France
- [Bou, 10] Boukli Hacene S. M. A., Contribution à l'étude de la résistance caractéristique des bétons de la région de Tlemcen, Thèse de doctorat, Université AbouBekr Belkaïd, Tlemcen, 2010, Algérie.
- [Bro, 97] Broomfield J. P., Corrosion of Steel in Concrete, E&FN Spon, 1997, p. 272.
- [Bro, 02] Brouwers H. J. H., Van Eijk R. J., Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach, Journal of Materials Science, 37 (2002), 2129 –2141
- [Bro, 03] Brouwers, H. J. H. and Van Eijk, R. J., Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, Cement and Concrete Research, 33 (2003), 191–196.
- [Buc, 99] Buchweishaja J., Hagen G., Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution, IOM Communication, 1999, 401-409.

C

- [Caf, 88] Cafferty E. Mc., Bennett M. K., Murday J. S., Corrosion Science, 559 (1988), 28.
- [Caf, 10] Cafferty E. Mc., Introduction to Corrosion Science, Springer Science Business Media, 12 (2010), 357-402.
- [Cao, 96] CAO C., Electrochemical techniques for interface inhibitor research, corrosion science, 38 (1996), 2073 - 2082
- [Cap, 75] Caprani A., Epelboin I., Morel Ph., Takenouti H., 5th Européen symposium sur les inhibiteurs de corrosion, 517 (1975), Université Ferrera, Italie.
- [Car, 06] Carde C., Pathologie la corrosion des armatures, Magazine Béton [S], 5 (2006), 61-63
- [Cel, 00] Cella P.A., Taylor S. R., Electrical Resistance Changes as an Alternate Method for Monitoring the Corrosion of Steel in Concrete and Mortar, Corrosion, 56(2000), 951-959.
- [CCT, 01] CC- Technologies, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, FHWA -RD-01-156, 2001, McLean, VA.

- [Cha, 06] Chaussadent T., Pujol V.N., Farcas F., Mabilie I., Fiaud C., Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006), 556 – 561
- [Che, 06] Chein W., Hydratation of slag cement, Theory, Modeling and Application, these de Doctorat, (2006), Université de Twente, Netherlands, p. 241
- [Chi, 05] Chitty W. J., Dillmann P., L'Hostis V., Lombard C., Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artifacts, *Corrosion Science*, 47 (2005), 1555-1581.
- [Chu, 07] Chunlei G., Yongmo X.U., Duan W., A New Method to Quickly Assess the Inhibitor Efficiency, *Journal of Wuhan University of Technology, Material Science*, 23 (2008), 950-954.
- [Chu10] Chunlei G., Yongmo X.U., Duan W., A Time-saving Method for Assessing the Corrosion Inhibitor Efficiency, *Journal of Wuhan University of Technology, Material Science*, 25 (2010), 856-861.
- [Cod, 07] Codina M., Les bétons à bas pH : Formulation, caractérisation et étude à long terme, Thèse de Doctorat, (2007), Institut national des sciences appliquées, Université de Toulouse, France.
- [Çop, 06] Çopuroğlu O., Fraaij A.L.A., Bijen J.M., Effect of sodium monofluorophosphate treatment on microstructure and frost salt scaling durability of slag cement paste, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006), 1475 – 1482
- [Cor, 89] Corbo J., Farazam H., Influence of three commonly used inorganic compounds on pore solution chemistry and their possible implications to the corrosion of steel in concrete, *ACI Materials Journal*, 86(1989), 498-505.
- [Cor, 03] Cornell R. M., Schertmann U., *The Iron Oxides*, WILEY-VCH, 2003, Germany, p. 664.
- [Cro, 06] Crolet J. L., Beranger G., Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliage, *Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques*, 153 (2006), 6-12.

D

- [Del, 54] Delahay P., *New instrumental methods in electrochemistry*, Wiley- Interscience, New-York, (1954), USA.
- [DeS, 04] De Schutter G., Luo L., Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties, *Construction and Building Materials*, 18 (2004) 483–489
- [Dho, 03] Dhouibi L., Triki E., Salta M., Rodrigues P., Raharinaivo A., Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite, *Materials and Structures/ Matériaux et Constructions*, 36 (2003), 530-540.
- [Dho, 06] Dhouibi L., Refait P.H., Triki E., Genin J. -M. R., Interactions between nitrites and Fe(II)-containing phases during corrosion of iron in concrete-simulating electrolytes, *Journal of Material Science*, 41 (2006), 4928–4936

- [Deh, 02] Dehwah H., Malslehuddin M., Austin S., Effect of cement alkalinity on pore solution chemistry and chloride-induced reinforcement corrosion, *ACI Materials Journal*, 99 (2002), 227–233.
- [Dia, 75] Diamond S., A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms 1. alkalis in cements and in concrete pore solutions, *Cement and Concrete Research*, 5 (1975), 329–345.
- [Dia, 81] Diamond S., Effect of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes, *Cement and Concrete Research*, 11 (1981), 383–394
- [Dha, 73] Dhar H., Conway B., Joshi K., *Electrochimica Acta*, 18 (1973), 789
- [Din, 05] Din Stirbu E.L., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, Novembre, (2005), pp. 30-35.
- [Dou, 05] Douche-Portanguen A., Prince W., Lutz T., Arliguie G., Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, in concrete, *Cement & Concrete Composites*, 27 (2005), 679–687.
- [Duf, 04] Duffo G. S., Morris W., Raspini I., Saragovi C., A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corrosion Science*, 46 (2004), 2143-2157
- [Dup, 83] Duprat M., Bonnel A., Dabosi F., Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%, *Journal of applied electrochemistry*, Ed. Springer, 13 (1983), 317-323.

E

- [Ela, 06] Elayyachy M., El Idrissi A., Hammouti B., New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Corrosion Science*, 48 (2006), 2470–2479.
- [EIS, 97] Elsener B., BuÈ chler M., BoÈ hni H., Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete, *Proc Eurocorr'97*, Trondheim, Norway, 469 (1997), 22-25.
- [Els, 01] Elsener B., Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete-State of the Art Report, European Federation of Corrosion Publication N° 35, Maney Publishing, London, 2001, 80 p.
- [Els, 02] Elsener B., Cigna R., in: Romain Weydert (Ed.), Surface Applied Inhibitors, COST 521 Workshop on Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures, Luxembourg, Final Report, 2002 (18 – 19 February), p. 165.
- [El-s, 07] El-Sayed M. S., Erasmus R.M., Comins J.D., Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 306 (2007), 96-104.
- [EIS, 11] El Shami A., Shoinska M., Bonnet S., Mounanga P., Khelidj A., Coué R., Studies on inhibitors of rebar corrosion using simulated pore solutions, 29^{èmes} Rencontres universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 2 (2011), 1-10.
- [EIS, 10] El Shami A., Shoinska M., Bonnet S., Mounanga P., Khelidj A., Improving the durability of reinforced concrete structures by using corrosion inhibitors, MEDACH'S 2010.

[Epe, 72] Epelboin I., Keddam M., Takenouti H., Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media, *Electrochimica Acta*, 2 (1972), 177-186

[Ett, 06] Etteyeb N., Sanchez M., Dhouibi L., Alonso M. C., Andrade C., Triki E., Corrosion protection of steel reinforcement by a pre-treatment phosphate solutions. Assessment of passivity by electrochemical techniques. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 41 (2006), 336-341.

[Ett, 07] Etteyeb N., Dhouibi L., Takenouti H., Alonso M.C, Triki E., Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 , *Unité de Recherche Corrosion et Protection métalliques, Electrochimica Acta*, Ed. Elsevier, 52 (2007), 7506-7512.

F

[Far, 02] Farcas F., Chaussadent T., Fiaud C., Mabilie I., Determination of the sodium monofluorophosphate in a hardened cement paste by ion chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 472 (2002), 37-43.

[Far, 03] Farcas F., Touzé P., Dosage par chromatographie ionique d'un inhibiteur de corrosion minéral $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans les pâtes de ciment durcies, *Méthode d'essai LPC N° 60*, 2003.

[Fed, 05] Fedrizzia L., Azzolinib F., Luigi Bonora P., The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005), 551 – 561.

[Fen, 11] Feng L., Yang H., Wang F., Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, *Electrochimica Acta*, 58 (2011), 427-436.

[Fia, 90] Fiaud C., Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M160*, 3 (1990), 1-14.

[Fia, 02] Fiaud C., Lemaitre C., Pebere N., Inhibiteurs de corrosion In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès, Sciences publications, (2002), 245-266.

[Fia, 05] Fiaud C., Inhibiteur de corrosion, *Université Pierre et Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Cor 1005* (2006), 1-14.

[Fia, 06] Fiaud C., Protection des tuyauteries contre la corrosion, *Techniques de l'ingénieur, Corrosion science*, 660 (2006) 185.

[Fia, 07] Fiala A., Synthèses et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition, Application à la protection du cuivre en milieux acides, *Thèse de Doctorat*, (2007), Université de Constantine, Algérie.

[Fli, 78] Flis J., Stress corrosion cracking of Armco iron in phosphate solutions, *Corrosion Science*, 19 (1978), 15-164

[Fli, 97] Flis J., Tobiyama Y., Mochizuki K., Shiga C., Characterisation of Phosphate coating on Zinc, Zinc-Nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1757-1770

[Fru, 28] Frunkin A. N., *Journal of physical chemistry*, 116 (1928), 46

G

[Gab, 96] Gabrielli C., Keddam M., Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, *Electrochimica Acta*, 41(1996), 957-965

[Gab, 02] Gabrielli C., Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, *Techniques d'ingénieur, Traité analyse et caractérisation*, CNRS – Université Pierre et Marie Curie, Paris, (2002), PE2210, 1-21

[Gai, 07] Gaidis J. M., Chemistry of corrosion inhibitors, *Cement and Concrete Composites* 26 (2004), 181–189

[Ged, 07] Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., Comparative Tests of Corrosion Reinforcement Inhibitors in Reinforced-Concrete Specimens Based on Electrochemical Measurements, *Protection of Metals*, 43 (2007), 662–666

[Ger, 01] Gerhardus Koch H., Michiel Brongers P.H., Neil Thompson G., Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, *NACE International, CC- Technologies*, 156 (2001), 1-12.

[Gho, 09] Ghods P., Isgor O. B., Mcrae B., T. Millar, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, cement and concrete composites, Ed. Elsevier, 31 (2009), 2-11.

[Gir, 05] Girèienė O., Samulevièienė M., Sudavièius A., Ramanauskas R., Efficiency of steel corrosion inhibitor calcium nitrite in alkaline solutions and concrete structures, *Revue CHEMIJA*, 16 (2005), 1– 6.

[Gla, 03] Glasser F. P., The pore fluid in Portland cement: its composition and role, in G. Grieve, G. Owens (ed.), *Proc. 11th ICCO*, Cement and Concrete Institute, Durban, South Africa, 2003, 341–352.

[Gol, 05] Goldade V. A., Pinchuk L.S., Makarevich A. V., Kestelman V. N., *Plastics for Corrosion Inhibition, Films Incorporating Corrosion Inhibitors*, Springer Series in Materials Science, (2005), 81-173.

[Gon, 98] González J. A, Ramírez E., Bautista A., Protection of Steel Embedded in Chloride-Containing Concrete by means of Inhibitors, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998), 577–589.

[Gou, 70] Gouda V. K., Halaka W. Y., Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel-2, *British Corrosion Journal*, 5 (1970), 204-211.

[Gou, 03] Goubeyre Y., Guilminit E., Dalard F., Study of the corrosion layer on iron obtained in solutions of water-polyethylene glycol (PEG 400)-sodium phosphate, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 1307 – 131

[Gru, 06] Grundmeier G., Rossenbeck B., Roschmann K.J., Ebbinghaus P., Stratmann M., Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron, *Corrosion Science*, 48 (2006), 3716-3730

[Gua, 03] Guangyu L., Liyuan N., Jianshe L., Zhonghao J., A black phosphate coating for C1008 steel, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004), 215–221.

[Gui, 04] Guillon E., Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles, Thèse Doctorat, (2004), Paris, France.

[Gui, 07] Guillaume E., Didieux F., Yardin C., Calcul d'incertitude appliquée au calorimètre et aux radiomètres primaires décrits dans les normes NF X 10-702 et ASTM E662 :2003, Rapport de recherche, Laboratoire national de métrologie et d'essais, 2007, Paris, France.

H

[Hac, 49] Hackerman N., Schmidt H. R., *Corrosion*, 5 (1949), 237.

[Hac, 92] Hachani L., Carpio J., Fiaud C., Raharinaivo A., Triki E., Steel corrosion in concretes deteriorated by chlorides and sulphates: Electrochemical study using impedance spectrometry and 'stepping down the current method, *Cement and Concrete Research*, 22 (1992), 56-66

[Had, 11] Hadjadj M., Meddoura N., Dakmouche M., Saidi M., L'Inhibition de corrosion de l'acier XC52 À 20% H₂SO₄ par 3-METHYLTHIO-4-TOLYL-1,2-DITHIOLYLIUM Contre anion I, *Annales des Sciences et Technologie*, 3 (2011), 62-69.

[Ham, 00] Hamdaoui O., Ouchefoun M., Zerdaoui M, Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par le Kemazur 1620, *Revue des sciences de l'eau*, 13 (2000), 47-54.

[Han, 98] Hansson C.M., Mammoliti L., Hope B.B., Corrosion inhibitors in concrete- Part I: The principle, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998), 1775–1781

[Han, 07] Han-Seung L., Sung-Woo S., Evaluation on the effect of lithium nitrite corrosion inhibitor by the corrosion sensors embedded in mortar, *Construction and Building Materials* 21 (2007), 1-6

[Hau, 67] Hausmann D. A., Steel corrosion in concrete - How does it occur, *Materials Protection*, 6(1967), 11-19.

[Hay, 97] Haynes M., Malric B., Use of migratory corrosion inhibitors, *Construction Repair*, 11 (1997), 10-15.

[Hla, 82] Hladky K., Dawson J. L., The measurement of corrosion using electrochemical If noise, *Corrosion Science*, 22 (1982), 231-237.

[Hol, 04] Holloway L., Nairn K., Forsyth M., Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), 1435 – 1440

[Hop, 86] Hope B.B., Page A., Alan K.C., Corrosion rates of steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 16 (1986), 771-781.

[Hue, 05] Huet B., Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté, influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport, Thèse de Doctorat, (2005), Lyon, France.

I

[Ish, 68] Ishikawa T., Bresler B., Cornet I., Mechanism of Steel Corrosion in Concrete Structures, *Materials Protection*, 7(1968), 45-51.

J

[Jam, 03] Jamil H.E., Montemor M.F., Boulif R., Shhiri A., Ferreira M.G.S., An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete, *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 3509-3518.

[Jam, 05] Jamil H.E., Shhiri A., Boulif R., Montemor M.F., Ferreira M.G.S., Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an aminoalcohol based corrosion inhibitor, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005), 671-678

[Jan, 98] Jang J. W., Hagen M.G., Engstrom G.M., Iwasaki I., Cl⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ Distribution in Concrete Slabs Ponded by Corrosion-Inhibitor-Added Deicing Salts, *Advanced Cement Based Materials*, 8(1998), 101 – 107

[Jau, 04] Jaubert L., Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, (2004), Lyon, France.

[Joc, 03] Joceline J. (Setra), Taché G. (CEBTP), Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, 2008, AFGC, Paris, p. 107

[Jor, 07] Jorcin J. B., Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007), France.

K

[Kah, 03] Kahraman R., Saricimen H., Al-Zahrani M., Al-Dulaijan S., Effect of Inhibitor Treatment on Corrosion of Steel in a Salt Solution, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12 (2003), 524-528

[Kas, 08] Kashyap A., Effects of water chemistry, temperature, gaseous cavitation & phosphate inhibitors on concrete corrosion, Master en Science, 2008, Virginia, USA.

[Kho, 07] Khouikhi F., Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), Mémoire de Magister, 2007, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie.

[Kon, 02] Kondratova I.L., Montes P., Bremner T.W., Natural marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003), 483-490

[Kou, 82] Koudela M., Sanchez J., Augustinsky J., On the nature surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions, *Journal of Electrochemical society*, 129 (1982), 1186-1192.

[Kuz, 99] Kuznetsov Y. I., Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings II, *Protection of Metals*, 36 (2000), 128-134

[Kuz, 02] Kuznetsov Y. I., *Protection of Metals*, 38 (2002), 103.

L

[Laa, 10] Laamari R., Benzakour J., Berekhis F., Derja F., Villemin D., Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1M par l'acide hexa éthylène diamine tétra méthyle phosphonique, *Les Technologies de Laboratoire*, 5 (2010), 18-25.

[Laam, 10] Laamari R., Benzakour J., Berekhis F., Derja F., Villemin D., Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion du fer par le monofluorophosphate de manganèse, *Les Technologies de Laboratoire*, 5 (2010), 4-10.

[Laf, 93] Lafont M.C, Pebere N., Moran F., Bleriot P., Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des produits dérivés de phosphonates en association avec des sels de zinc, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6(1993), 97-112.

[Laf, 05] Lafont M.C, Pebère N., Moran F., A corrosion inhibition study of a carbon steel in a low conductivity medium by fatty Amines/sulphonated polyacrylates association, CNRS 5071, Equipe de corrosion et protection, Rapport 2005, France.

[Lafe, 05] Laferrière F. S, Capteur chimique à fibres optiques pour la mesure des ions chlore dans le béton à un stade précoce, Thèse de Doctorat, 2005, École polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, France.

[Lan, 29] Lange W., Monofluorophosphate history, *Bert Chemistry*, Ges 62 (1929), p. 793.

[Lan, 93] Landolt D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 1^{ère} Edition Alden Press, 12 (1993), p. 553.

[Lar, 90] Larbi J. A., Fraay A. L. A., Bijen J. M., The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems, *Cement and Concrete Research* 20 (1990), 506–516

[Lar, 04] Larabi L., Harek Y., Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel in 0,5 M H₂SO₄ by Poly(4-vinylpyridine) P4VP, *Portugalia Electrochimica Acta*, 22 (2004), 227-247.

[Lara, 04] Larabi L., Etude électrochimique du comportement du Poly (4-vinylpyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide, Thèse de Doctorat, 2004, Université de Tlemcen, Algérie.

[Leb, 05] Lebrini M., synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de doctorat, 2005, Lille, France.

[Les, 04] Pujol Lesueur V.N., Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, thèse de Doctorat, 2004, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

[Li, 97] Li P., Lin J. Y., Tan K. L., Lee J. Y., Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochimica Acta*, 42 (1997), 605-615.

[Lin, 08] Lin Bi-L., Lu J. T., Kong G., Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008), 1831 – 1838

[Lon, 73] Longuet P., Burglen L., Zelwer A., La phase liquide du ciment hydraté, *Revue des Matériaux de Construction*, 676 (1973), 35–41.

[Lon, 76] Longuet P., La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments de laitier, *Silicates Industriels*, 7 (1976), 321–328.

[Lop, 93] López W., Gonzalez J. A., Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement, *Cement and Concrete Research*, 23(1993), 368-375.

[Lot, 06] Lothenbach B., Winnefeld F., Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 36(2006), 209–226.

M

[Mae, 96] Maeder U., A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Proc. 3rd CANMET/ACI International Conference*, St. Andrews-by-the-Sea, Canada, 215 (1996), 163.10.

[Mah, 11] Mahdavian M., Naderi R., Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes, *Corrosion Science*, Elsevier, 53 (2011), 1194-1200.

[Mal, 04] Malik A.U., Andijani I., Al-Moaili F., Ozair G., Studies on the performance of migratory corrosion inhibitors in protection of rebar concrete in Gulf seawater environment, *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), 235–242

[Mal, 09] Malric B., Une alternative pour la réhabilitation des bétons armés: traitement minéral et revêtement mince, MFP SA, Séminaire, Genève, Suisse, 2009.

[Mam, 96] Mammoliti L. T., Brown L. C., Hausson C. M., Hope B. B., The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions, *Cement and Concrete Research*, Ed. Pergamon, 26 (1996), 545-550.

[Mam, 99] Mammoliti L., Hansson C.M, Hope B., Corrosion inhibitors in concrete Part II: Effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999), 1583 – 1589

[Man, 85] Mansfeld F., Kendy M.W, Lorenz W. J., Corrosion inhibition in neutral aerated media, *Journal of electrochem. Soc*, 132 (1985), 290-296.

[Man, 09] Manna M., Characterisation of phosphate coatings obtained using nitric acid free phosphate solution on three steel substrates: An option to simulate TMT rebars surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009), 1913 –19 18.

[Mar, 01] Marchand J., Bentz D. P., Samson E., Maltais Y., Influence of calcium hydroxide dissolution on the transport properties of hydrated cement systems, *Materials science of concrete*, special volume: Calcium hydroxide in concrete, Skalny J., Gebauer J., and Odler I., eds., 113 (2001).

[Mar, 03] Martinez S., Mansfeld-Hukovic M., A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors, *Journal of applied Electrochemistry*, 33 (2003), 1137–1142.

[Mar, 04] Marcotte T. D., Hansson C. M., Corrosion products that form on steel within cement paste, *RILEM international Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering*, 2004.

- [Marc, 03] Marcotte T. D., Hansson C. M., The influence of silica fume on the corrosion resistance of steel in high performance concrete exposed to simulated sea water, *Journal of Materials science*, 38 (2003), 4765-4776.
- [Mat, 08] Matthieu C., Technologie pour étendre la durée de vie des structures en béton MCI® inhibiteurs de corrosion migrants, Cortec, 2008, USA.
- [Meh, 09] Al-Mehthel M., Al-Dulaijan S., Al-Idi S.H., Shameem M., Ali M.R., Maslehuddin M., Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride-contaminated silica fume cement concrete, *Construction and Building Materials*, 23 (2009), 1768–1774
- [Mek, 04] Mekkidaouadji M., Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion, Séminaire, Ecole d'ingénieurs de Boumerdès, Dépt. Chimie et Environnement, IAP, 20-24 mars, (2004), p. 11.
- [Men, 09] Mennucci M. M., Banczek E.P., Rodrigues P.R.P., Costa I., Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution, *Composites*, 31(2009), 418-424.
- [Mer, 85] Mercer A.D., Testing techniques in corrosion inhibition, 6^{ème} Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, Italie, (1985), p. 729.
- [Mer, 00] Mercier C., Étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion à base de phosphates sur le réseau de distribution d'eau potable, thèse de Doctorat, 2000, Université de Montréal, Canada.
- [Mon, 00] Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., A study on corrosion inhibitors for concrete application, Italie, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000), 635- 642.
- [Mon, 02] Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002), 527–535.
- [Mon, 04] Montes P., Theodore Bremner W., Derek Lister H., Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment, *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), 243–253
- [Mor, 86] Moran F., Rocher S., Cot L., Dabosi F., Duprat A., Durand J., Anticorrosion means and compositions containing some, *Union chimique et industrielle de l'ouest*, 4 (1986), 613.
- [Mor, 87] Moragues A., Macias A., Andrade C., Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: comparative study of synthetic and extracted solutions, *Cement and Concrete Research*, 17 (1987), 173–82.
- [Mor, 03] Morris W., Vico A., Vazquez M., The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003), 1183–1189.
- [Mur, 95] Muralidharan S., Quraishi M.A, Iyer S.V.K., The effect of molecular structure on hydrogen permeation and the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions Original Research Article, *Corrosion Science*, 37 (1995), 1739-1750.
- [Mur, 00] Muralidharan S., Saraswathy V., Thangavel K., Srinivasan S., Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000), 1255-1259.

N

- [Nai, 11] Naimi Y., Propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces, Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, Cours II, Université Hassan II, Casablanca, Maroc, (2011), 1-17.
- [Nak, 00] Nakayama N., Inhibitory effects of nitrilotris (methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions, Corrosion Science, 42 (2000), 1897-1920.
- [Nak, 03] Nakayama N., Obuchi A., Inhibitory effects of 5-aminouracil on cathodic reactions of steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions, Corrosion Science, 45 (2003), 2075-2092
- [Nag, 09] Nageh K.A., Elsaye A.A., Electrochemical and stress corrosion cracking behavior of 67Cu–33Zn alloy in aqueous electrolytes containing chloride and nitrite ions: Effect of disodium hydrogen phosphate (DSHP), Materials Science and Engineering, 156 (2009), 84–89.
- [Nea, 03] Neal Berke S., Hicks Maria C., Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor, Cement & Concrete Composites, 26 (2004), 191–198
- [Ned, 09] Nedal M., Comparative study of the corrosion behaviour of conventional carbon steel and corrosion resistant reinforcing bars, Master en sciences, (2009), Université de Saskatchewan, Canada.
- [Nev, 05] Neville A. M., Properties of concrete, 4th edition, (2005), Prentice, Paris, p. 844
- [Nga, 98] Ngala V. T., Page C. L., Page M. M., Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate, Corrosion Science, 45 (2003), 1523-1537
- [Nga, 03] Ngala V.T., Page C.L., Page M.M., Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite, Corrosion Science, 45 (2003), 1523-1537
- [Nma, 03] Charles Nmai K., Multi-functional organic corrosion inhibitor, Cement and Concrete Composites, 26 (2004), 199–207
- [Nor, 97] Norihico A., Yoshinori O., Study of corrosion inhibitors for ecocement, Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku, 48 (1997), 1- 42.
- [Nur, 00] Nurnberger U., Possibilities of corrosion protection of reinforced steel in concrete, Cost 521, Workshop, Belfast (2000), 15-56.

O

- [Oli, 08] Ollivier J. P., Vichot A., La durabilité des bétons, Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, 2008, Paris.
- [Orm, 06] Ormellese M., Berra M., Bolzoni F., Pastore T., Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, Cement and Concrete Research, 36 (2006), 536-547

[Orm, 09] Ormellese M., Lazzari L., Goidanich S., Fumagalli G., Brenna A., A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corrosion Science*, 51 (2009), 2959-2968

P

[Pag, 83] Page C. L., Vennesland O., Pore solution compositions and chloride binding capacity of silica fume cement paste. *Materials Structures*, 16 (1983), 19–25.

[Pag, 00] Page C. L., Aspects of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete, *Proceeding of 9th European symposium on corrosion inhibitors (9SEIC)*, 1 (2000), 261-276.

[Par, 06] Paradis F., Lapointe V., Fellah S., Jolin M., Marchand J., Avancement des travaux sur l'étude de la corrosion des armatures à l'université Laval, 7^{ème} édition des Journées scientifiques du regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton (RF)²B, Juin, (2006), France, pp. 2-16.

[Ped, 96] Pedferri P., Cathodic protection and cathodic prevention, *Construction and Building Materials*, Ed. Elsevier, 10 (1996), 391-402.

[Pok, 03] Pokhmurs'kyi V. I., Zin' I. M., Layon S. B., Bilyi L. M., Synergistic effect of phosphate and calcium containing pigments on the corrosion resistance of galvanized steel, *Materials Science*, 39 (2003), 153-160.

Q

[Qua, 05] Quang Thanh N., Caré S., Berthaud Y., Millard A., Fissuration du béton soumis à la corrosion, *Revue l'Objet*, Service Éditorial Hermes-Lavoisier, 8 (2005), 1-15.

R

[Rah, 96] Raharinaivo A., Action des monofluorophosphates sur la corrosion des armatures dans le béton, *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Rapport DT/OAM/AR81-1996*, p 1-16

[Ram, 02] Ramoškiene E., Gladkovas M., Šalkauskas M., Validation of salt spray corrosion test, *Accred Qual Assur, Practitioner's Report*, Ed. Springer, 8 (2002), 235-241.

[Rau, 06] Raupach M., Elsener B., Polder R., Mietz J., Corrosion of reinforcement in concrete, *Mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques*, European Federation of Corrosion Publications, 2006, p.312

[Ref, 09] Reffass M., Sabot R., Jeannin M., Berziou C., Refait P.H., Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃ + NaCl electrolytes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 4389–4396

[Reo, 08] Reoua J.S., Annb K.Y., The electrochemical assessment of corrosion inhibition effect of calcium nitrite in blended concretes, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008), 526–533

[Rob, 99] Roberge Pierre R., *Handbook of Corrosion Engineering*, Corrosion and anti-corrosives, 1999, McGraw-Hill Companies, p. 1130.

[Rod, 94] Rodríguez P., Ramirez E., Bonzales J. A., Method for studying corrosion in reinforced concrete, *Concrete Research Magazine*, 46(1994), 81-90.

- [Rol, 03] Rolando Tremont J., Blasini D. R., Cabrera C.R., Controlled self-assembly of mercapto and silane terminated molecules at Cu surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 556 (2003), 147-158
- [Ros, 89] Rosenberg A., Hansson C.M., Andrade C., Mechanism of corrosion of steel in concrete, *Materials Science of Concrete*, American Ceramic Society, 1 (1989), 285-314.
- [Rot, 02] Rothstein D., Thomas J. J., Christensen B. J., Jennings H. M., Solubility behaviour of Ca-, S-, Al- and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002), 1663–1671.
- [Roz, 53] Rozenfel'd I. L., Neitral' nykh Sredakh Z. K., Corrosion inhibitors in neutral media, *Nauk SSSR*, 1953, Moscow.

S

- [Sag, 93] Sagoe-Crentsil K.K., Yilmaz V.T., Glasser F.P., Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids, *Cement & Concrete Research*, 23 (1993), 1380 - 1388.
- [Sag, 97] Sagües A. A., Moreno E. I., Andrade C., Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997), 1747–1759.
- [Sah, 86] Saha G., Kurmalh N., The mechanism of corrosion inhibition by phosphate- based cooling system corrosion inhibitors. *Corrosion*, 42 (1986), 233-235.
- [Sai, 11] Sail L., Ghomari F., Bezzar A., Benali O., Mass loss for assessment of the inhibitory efficiency of products to basis of phosphate, *Canadian Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering*, 2 (2011), 111-117
- [Sar, 02] Saremi M., Mahallati E., A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002), 1915 – 1921.
- [Sari, 02] Saricimen H., Mohammad M., Quddus A., Shameem M., Barry M.S., Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002), 89–100
- [Saw, 05] Sawada S., Page C.L., Page M.M., Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete, *Corrosion science*, 47 (2005), 2063-2078
- [Sch, 73] Schaschle E., Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, *Corrosion inhibitors*, Nace International, Houston, TX, 1973, 28-41
- [Sch, 01] Schäfer E., Meng B., Influence of cement and additions on the quantity of alkalis available for an alkali-silica reaction, *Rapport, VDZ*, (2001), Düsseldorf, Allemagne.
- [Sco, 03] Scott Civjan A., James LaFave M., Lovett D., Sund D. J., Trybulski J., Performance Evaluation and Economic Analysis of Combinations of Durability Enhancing Admixtures (Mineral and Chemical) in Structural Concrete for the Northeast U.S.A, NETCR36, Project No. 97-2, 2003, Rapport.
- [Shi, 96] Shih H., Chinlo T., Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development, *Solastron analytical, technical report 31*, United Kingdom, (1996).
- [Sim, 08] Simescu F., Elaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Etude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin, Thèse de Doctorat, 2008, Lyon, France.

- [Sim, 09] Simescu F., Idrissi H., Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, *Corrosion Science*, 51 (2009), 833–840
- [Sim, 10] Simões A.M., Fernandes J.C.S., Studying phosphate corrosion inhibition at the cut edge of coil coated galvanized steel using the SVET and EIS, *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010), 219–224
- [Sis, 11] Sisomphon K., Çopuroğlu O., Fraaij A.L.A., Durability of blast-furnace slag mortars subjected to sodium monofluorophosphate application, *Composite Materials and Adhesive Bonding Technology, Construction and Building Materials*, 25 (2011), 823–828.
- [Slu, 70] Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H., On the impedance of galvanic cells: XXIX. The potential dependence of the faradaic parameters for electrode processes with coupled homogeneous chemical reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 26 (1970), 237-257.
- [Sma, 90] Smart N. R., Scott P. M., Procter R. P. M., Repassivation kinetics and stress corrosion of mild steel in phosphate solutions, *Corrosion Science*, 30 (1990), 877-901.
- [Soc, 07] Notion technique, Sika FerroGard®-903, Enquête de technique nouvelle SOCOTEC (CCT n° 15) Imprégnation inhibitrice de corrosion pour béton armé, Paris, 169 (2007), 1-4.
- [Son, 06] Song H.W., Saraswathy V., Analysis of Corrosion Resistance Behavior of Inhibitors in Concrete using Electrochemical Techniques, *Metals and materials International*, 12 (2006), 323~329.
- [Son, 07] Song H.W., Saraswathy V., Corrosion monitoring of reinforced concrete structures - A review- *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007), 1-28.
- [Sou, 08] Souissi N., Triki E., Modelling of phosphate inhibition of copper corrosion in aqueous chloride and sulphate media, *Corrosion Science*, 50 (2008), 231–241
- [Soy, 08] Soylev T.A, Richardson M.G., Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), 609–622
- [Soy, 07] Söylev T. A, McNally C., Richardson M., Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007), 972 – 977
- [Soy, 08] Soylev T.A, Richardson M.G, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), 609–622
- [Sri, 08] Srisuwan N., Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de Doctorat, 2008, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [Sta, 09] Starovoitova E. V., Andreev N. N., Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., On the Use of Surfactants in the Production of Migrating Corrosion Inhibitors, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45 (2009), 792–795
- [Ste, 57] Stern M., Geary A. L., A Theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957), p. 56.

[Sto, 93] Storer A.R., Annual Book of ASTM Standards, Metals test methods and analytical procedures, wear and erosion, Metal corrosion editorial staff, American society for testing materials, 02 (1993), 206-207.

T

[Tal, 87] Talange J. M., Biemer T. A., Determination of potassium nitrate and sodium monofluorophosphate in the presence of phosphate and sulphate by high resolution ion chromatography, Journal of chromatography, A 410 (1987), 494-499.

[Tan, 12] Tang Y., Zhang G., Zuo Y., The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution, Construction and Building Materials, 28 (2012), 327-332

[Tay, 87] Taylor H. F. W., Bound water in cement pastes and its significance for pore solution compositions, in J. Struble and P. Brown (eds), Microstructural Development During Hydration of Cement, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, 85 (1987), 47-54.

[Teg, 90] Tegehall P.E., The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings, Colloids and Surfaces, 49 (1990), 373-383.

[Tho, 45] Thornhill R. S., Ind. Eng.Chem., 37 (1945), 706.

[Tom, 09] Tommaselli M.A.G., Mariano N.A., Kuri S.E., Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components, Construction and Building Materials, 23 (2009), 328-333.

[Tou, 11] Touil B., Ghomari F., Bezzar A., Khelidj A., Bonnet S., Etude des performances de durabilité des bétons locaux, 29^{èmes} rencontres universitaires AUGC, Tlemcen, 2 (2011), 53-64.

[Tor, 06] Torbiero B.O., Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, (2006), Toulouse, France.

[Tre, 03] Trejo D., Pillai R. G., Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I - ASTM A 615 and A 706 Reinforcement, ACI Materials Journal, 6 (2003), 519-527.

[Tre, 09] Trejo D., Halmen C., Reinschmidt K., Corrosion performance tests for reinforcing steel in concrete: Technical report, Rapport 0-4825-1, (2009), Université de Texas, USA.

[Tré, 01] Trépanier S. M., Hope B., Hansson C.M., Corrosion inhibitors in concrete: Part III. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar, Cement and concrete research, 31(2001), 713-718.

[Tri, 00] Trithart J., Transport of corrosion inhibitors in concrete, Cost 521, Workshop, Belfast (2000), 289-300.

[Tri, 03] Tritthart J., Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, Cement and Concrete Research, 33 (2003), 829 - 834

[Tuu, 82] Tuutti K., Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report no.4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.

U

[Ush, 92] Ushirode W. M., Hinatsu J. T., Foulkes F. R., Voltammetric behaviour of iron in cement Part IV: Effect of acetate and urea additions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 (1992), 224-229

V

[Van, 01] Van Eijk R. J., Hydration of cement mixtures containing contaminants, PhD these, Université Twente, (2001), Enschede, Netherlands.

[Véz, 97] Vézina D., Performance des inhibiteurs de corrosion, Direction des laboratoires et chaussées, *Bulletin d'information technique*, 2 (1997), p. 3

[Vir, 98] Virmanj P., Clemena G. G., Corrosion protection concrete bridges, Rapport N° FHWA- RD-98.088, (1998), Federal Highway Administration publications research, p.72.

[Vra, 80] Vrable J. B., Wilde B. E., Electrical Potential Requirements for Cathodic Protection of Steel in Emulated Concrete Environments, *Corrosion*, 36 (1980), 18-24.

W

[Wan, 99] Wang P., Li S. F., Lee H. K., Simultaneous determination of monofluorophosphate and fluoride in toothpaste by capillary electrophoresis, *Journal of chromatography*, A 765 (1999), 353-359.

[Wan, 01] Wang H., Shi H.B., Hong T., Kang C., Jepson W. P., Characterization of inhibitor and corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corrosion 2001*, Paper n° 01023, Nace International, Houston, p. 22

[Wom, 04] Wombacher F., Maeder U., Marazzani B., Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors, *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), 209-216

[Wil, 10] Williams G., McMurray H. N., Loveridge M., Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Disbondment on Galvanised Steel by Smart Release Group II and Zn(II)-Exchanged Bentonite Pigments, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 1740- 1748

X

[Xu, 97] Xu Y., The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997), 1841-1850

[Xwr, 06] Xwrning LI., Tang L., Lin LI., Guannan M.U., Synergistic inhibition between θ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid, *Corrosion science*, 48 (2006), 388 - 393

Y

[Yab, 11] Yabuki A., Nishisaka T., Self-healing capability of porous polymer film with corrosion inhibitor inserted for corrosion protection, *Corrosion Science*, Elsevier, 53 (2011), 4118-4123

[Yoh, 11] Yohai L., Schreiner W.H., Vázquez M., Valcarce M.B., Surface characterization of copper, zinc and brass in contact with tap water inhibited with phosphate ions, *Applied Surface Science*, 257 (2011), 10089-10095

[Yur, 06] Yurt A., Ulutas S., Dal H., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 919-925.

Z

[Zen, 05] Zendaoui A., Caractérisation de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium, thèse de Magister, Juin, (2005), Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, 14-48.

[Zha, 05] Zhao J.M., Wei Z., Zuo Y., Zhao X.H., Effects of some ions on ion-selectivity of ferrous sulfide film, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(2005), 267-271

[Zho, 93] Zhou H., Wu X., Xu Z., Tang M., Kinetic study on hydration of alkali-activated slag, *Cement and Concrete Research*, 23 (1993), 1253-1258.

[Zho, 12] Zhou X., Yanga H., Wanga F., Investigation on the inhibition behavior of a pentaerythritol glycoside for carbon steel in 3.5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution, *Corrosion Science*, Elsevier, 54 (2012), 193-200.

[Zim, 05] Zimmermann D., Muñoz A.G., Schultze J.W., Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers, *Surface & Coatings Technology*, 197 (2005) 260 - 269.

[Zin, 04] Zin I. M., Bilyi L. M., Gnyp I. P., Ratushna M. B., Protective action of phosphate and calcium containing pigments under the conditions of the stress corrosion fracture of steels, *Materials Science*, 40 (2004), 605-610.

Annexes

ANNEXE -1-

Tableau 1: Etat récapitulatif des inhibiteurs de corrosion dans le béton
(actualisé par l'auteur).

Inhibiteur	Resistance à la corrosion causée par les chlorures	Commentaires	Référence
Acetate urea	améliorée	À concentrations élevées, n'offre pas de protection contre la corrosion	Ushirode et al. 1992
Na ₂ PO ₃ F	améliorée	Réduit le taux de corrosion des barres corrodées dans un béton carbonaté.	Alonso et al. 1995
NaNO ₂	améliorée	Contrôle le risque de corrosion des armatures	Gonzalez et al. 1998
Tannins	améliorée	Stabilise l'état passif de l'acier et perd la capacité de transformer la rouille.	Kuznetsov. 1999
Nitrite de Sodium (SN)0.05M, 5-hexyl-benzotriazole (C6BTA) 0.005 M, 0.05 M Sodium b-glycerophosphate (GPH), Dicyclohexylammonium nitrite (DCHAMN)	améliorée	Prévenir la corrosion par piqûres	Monticelli et al. 2000
Alkylaminoalcool	améliorée	Réduit la corrosion dans les environnements marins.	[Moran et al. 1986
Ions inhibitifs (hydroxide, citrate, stannate)	améliorée	Augmente la résistance à la compression des mortiers	Muralidharan et al. 2000
Calcium nitrate CN1 Calcium nitrite CN2 Inhibiteur Organique ORG1	améliorée	Améliorer le niveau de résistance à la corrosion. Retarde légèrement la corrosion	Tréjo. 2001
Inhibiteur Organique ORG1			
OCI: Inhibiteur Organique CNI: calcium nitrite	OCI plus efficace que CNI	Pas efficace dans un béton fissuré	Kondratova et al. 2002
	améliorée	Réduit la corrosion 15 fois à 2% et 4% ajoutés de CNI	Saricimen et al. 2002

Calcium nitrite	Retarde l'initiation de la corrosion améliorée	N'affecte pas la résistance à la compression dans le Béton	Baghabra Al-Amoudi et al. 2003
Calcium nitrate			
CI1 inhibiteur Commercial			
CI2 inhibiteur Commercial			
Alkylaminoalcohol MCI	Réduit le taux de corrosion lorsque [Cl-] est moins de 0.43% améliorée	Efficacité augmente à concentrations élevées.	Morris et al. 2003
Aminoalcohol		Dissolution dans la solution interstitielle en formant un composant insoluble	Tritthart 2003
Compose Phosphorique			
Calcium nitrite	améliorée	Niveau de chlorures diminue en présence de CNI	Neal Berke et Hicks Maria. 2003
Amine ester	améliorée	Résiste aux sulfates et l'acide sulfurique	Charles Nmai. 2003
Calcium nitrite	améliorée	Augmente la résistance à la compression à jeune âge	
Calcium nitrite	améliorée	Augmente la teneur en air et la maniabilité du béton frais. Diminution de la résistance à la compression de 10-20%.	
Amino et ester	améliorée	Augmente légèrement la teneur en air. Diminution de la résistance à la compression, la maniabilité a tendance à augmenté. La teneur en air peut légèrement augmenté. Diminue la force à jeune âge du béton, la résistance ultime à la compression est améliorée	De Schutter et Luo. 2004
Aminoalcohol	améliorée		
Inhibitor Migrateur			
MCI (évaporable amines+ amines carboxylate)	Efficacité dépend de la concentration de l'inhibiteur.	Perte de la partie évaporable	Holloway et al. 2004
Amine-à base MCI2005	améliorée	Après 5 ans, l'inhibiteur est présent dans le béton	Holloway et al. 2004
Dimethanolamine MCIA	améliorée	Réduit le taux de corrosion	Malik et al. 2004

Triethanolamine MCIB			
VCI-C (vaporisé)			
Calcium nitrite	W/C=0,29+ CNI, réduit l'effet des chlorures	Plus d'efficacité avec 20% de cendres volantes	Montes et al. 2004
Na₂PO₃F	améliorée	MFP réagit avec la portlandite pour former la fluoroapatite, d'ou, la pénétration de la MFP dans le béton est limitée	Chaussadent et al. 2005
Calcium nitrite	améliorée	Formation d'un film d'oxyde poreux et compacte	Girèienë et al. 2005
Inhibitor organique	Retarde l'agression des chlorures	Réduire l'étendue de zone corrodée et le taux de pénétration.	Ormellese et al. 2005
OCI A inhibiteur à base de Nitrite N			
Aminoalcols	améliorée	Film protecteur est indépendant de l'épaisseur du mortier	Jamil et al. 2005
Alcolamine			
Alkanolamine MCIs	améliorée	Réduit le taux de corrosion	Fedrizzia et al. 2005
NaNO₂	améliorée	Réduit le taux de corrosion	Dhouibi et al. 2006
Ethanolamine	améliorée	Meilleure efficacité dans un béton carbonaté	Sawada et al. 2005
Guanidine			
IFKH 90	améliorée	Réduire le taux de corrosion Efficacité dans les niveaux élevés de chlorures	Gedvillo et al. 2006
Sodium Nitrite	améliorée	Meilleure performance	Wombacher et al. 2006
Zinc Oxide			
Mixed (NaNO₂+ZnO)			
Monoethanolamine			
Diethanolamine			
Triethanolamine -			
Dimethylaminoethanol	améliorée	Retarde la corrosion de l'acier.	Raupach et al. 2006
Calcium nitrite	améliorée	Augmente Rc à jeune âge du béton Diminuer le temps de prise du béton	Ann et al. 2006
Aminoester	améliorée	Formation de composés complexes	Ormellese et al. 2006
Aminoalcol			
Alkalonamine			
NaNO₂	améliorée	La série OI ne contient pas de	Chunlei et al.

OI 2006 (1/10 NaNO₂)		nitrites toxiques	2007
Calcium nitrite	améliorée	l'oxygène est responsable de	Gaidis et al.
Calcium nitrate		la liaison avec les ions de fer	2007
Aminoalcols			
IFKH 80	améliorée	Reduit la corrosion de l'acier	Gedvillo et al.
MCI 2020			2007
Lithium nitrite	améliorée	Effectif à dosage minimum	Hansson et al. 2007
Sika Ferrogard 903	améliorée	Réduire le taux de corrosion après la corrosion par piqûres	Socotec 2007
Aminoalcohols (AMA), Calcium nitrites (CN)	améliorée	Retarder l'initiation de la corrosion. Après l'initiation de la corrosion, leur efficacité est moins importante	Soylev et al. 2007
Sodium monofluorophosphates (MFPs).			
Amino-alcohol	améliorée	Dilution à 1 ml/50 ml dans l'eau est un moyen apte à assurer la diffusion dans le cas d'éprouvettes de mortier	Benzina Mechmeche et al. 2008
Calcium nitrite	améliorée	Stoppe au seuil de chlorures de l'inhibiteur	Reoua et al. 2008
Benzoic acid	Augmente quand les produits hydrophiles et hydrophobes sont ajoutés	prolonge la période d'induction à la corrosion	Andreev et al. 2008
MCI 2020	améliorée	Le surfactant facilite la pénétration des solutions aqueuses	Starovoitova et al. 2009
Sodium nitrite;			
IFKhAN-80 c			
"A" surfactant			
Chromates, phosphates, nitrites, tungstates, molybdates	améliorée	Taux et l'épaisseur du film d'oxyde augmentent avec la concentration	Abd El Aal et al. 2009
Benzotriazole	améliorée	Formation d'une couche complexe sur la surface de l'acier	Mennucci et al. 2009
Calcium nitrate CI-1	améliorée	Augmentation du temps à la corrosion et le temps à la fissuration	Al-Mehthel et al. 2009
Calcium nitrite CI-2			
Migratory inhibitor CI-3			
Organic inhibitor CI-4		Meilleure efficacité	
Aminique group	Amine: faible effet	Carboxylique: efficacité	Ormellese et

Carboxylic group	inhibiteur	inhibitrice élevée	al. 2009
DGP 0.05 M, SN 0.5 M DMEA 0.05 M	DGP partiellement remplacer les ions chlores	peut Meilleure efficacité dépend de la méthode d'application	Xwrning et al. 2009
NaNO₂ Sodium molybdate	améliorée	Efficacité= 52% Efficacité= 67% même concentration	Tommaselli et al. 2009
Bentonite pigments	améliorée	Avec Zn, une inhibition cathodique est observée	Williams et al. 2010
NaNO₂ MCI	améliorée	Prolonge le temps d'initiation de la corrosion	Chunlei et al. 2010
Ethanol amine (AMA), Calcium nitrite(CN) Disodium fluorophosphate	améliorée	Rc augmente de 2% avec MFP Retarde le temps d'hydratation du ciment	El Shami et al. 2010
Cellulose acetate, CAF Formamide Acetone	améliorée	Augmente la résistance de polarization	Yabuki et al. 2011
dérivés d'Imidiazole N-N'bishydroxyetyleter	améliorée	NC-N est le site d'absorption le plus actif	Feng et al. 2011
Zinc acetate Zinc acetylacetonate Zinc gluconate	améliorée	Faible inhibition Faible inhibition Inhibition élevée	Mahdavian et al. 2011
Na₂WO₄ Na₂MO₄ Sodium phytate	améliorée	0,045% nécessaire à l'inhibition 0,013% d'efficacité confirmée 0,5% d'efficacité confirmée	Tang et al. 2012
Pantaerythritol Glycoside P6	améliorée	Efficacité augmente avec la concentration	Zhou et al. 2012
Commercialized inhibitor Calcium nitrite	améliorée	les performances varient, processus de vérification avant utilisation	Al-Dulajana et al. 2012

ANNEXE -2-

Résumé de littérature disponible sur les tests de l'acier dans des milieux synthétiques du béton (adapté après Alonso et al. 2002)

<i>Reference</i>	<i>Emulated concrete pore solution</i>	<i>Electrochemical technique</i>	<i>Polarization potential mV vs. SCE</i>	<i>Threshold Cl⁻ M/L</i>	<i>Threshold Cl⁻/OH</i>
Hausmann, (1967)	Ca(OH) ₂ (pH 12.5), NaCl, NaOH (pH 13.2)	Measurement of Ecorr	-50 to -230, -185	< 0.1	0.5- 1.08, 0.83
Hausmann (1968)	Ca(OH) ₂ (pH 12.5), NaCl	Potentiostatic	-125, -325, -375, -400, -425	0.02, 0.08, 0.15, 0.35, 0.65	0.5, 2, 3.75, 8.75, 16.25
Ishikawa et al. (1968)	Ca(OH) ₂ (pH 12.5), KCl,	Potentiostatic	-400 to -500	0.08-0.6	2 - 15
Gouda and Halaka (1970)	NaOH (pH 11.9), Ca(OH) ₂ , (pH 12.1), NaOH (12.6), NaCl	Galvanostatic	-200, -300 to -450, -100, -500, -600	0.02, 0.05-/0.1, 0.1, 0.15, 0.2	4, 4.1- 8.33, 2.5, 3.8, 5
Pourbaix (1972)	NaOH +NaCl (pH 12) (pH13) (pH 14)	Potentiodynamic	+1050, +125, -140, +230, -80, +400, +0	0.01, 0.1, 1, 0.1, 1, 0.1, 1	1, 10, 100, 1, 10, 0.1, 1
Andrade and Gonzalez (1977)	Ca(OH) ₂ + NaCl (pH 12.5)	Potentiodynamic Galvanostatic Potentiostatic	+600 to +60, -210 to +250, +600 to +290, -140, +20 to +40	0.01, 0.1	1, 10
Vrable and Wilde (1980)	Ca(OH) ₂ +NaCl (pH 12.5)	Potentiodynamic	-175, -275, -350, -600	0.5, 1, 3, 6	16.66, 30, 100, 200
Alvarez and Galvele (1984)	NaOH + NaCl (pH 12-10)	Potentiostatic	-80, -100, -120, -60, -22	1, 0.1, 0.01	100, 10 ³ , 10 ⁴ , 10 ³ , 100
Goni and Andrade (1990)	Ca(OH) ₂ + KOH (pH 12 to 13.2) NaCl, CaCl ₂	Potentiodynamic	+500, +100, +150, 0, -100, -200 to -300	0.75, 0.5, 0.75, 0.5, 0.5, 0.75, 0.75 to 0.5	1.8, 1.2, 4.5, 2.9, 8, 12.3, 13.5, 19.2, 12.6

Lopez (1992)	Ca(OH) ₂ (pH 12.5), NaCl	Potentiodynamic, Potentiostatic, Galvanostatic	-300 to -400, -200 to -400, -100 to -375, +0 to -275, +100 to -200, +300 to -150	1, 0.25, 0.1, 0.025, 0.01, 0.001	33, 8.3, 3.3, 0.83, 0.33, 33, 8.3, 3.3, 0.033
Guilbaud et al. (1994)	NaOH, KOH, (pH 13.1) CaCl ₂	Potentiostatic	-450	-	2
Gutierrez (1995)	Ca(OH) ₂ (pH 12 to 12.6) NaCl	Potentiostatic	0, -100, -150, -200, -250, - 300	0.023, 0.072, 0.016, 0.016, 0.023, 0.220, 0.01, 0.03, 0.4, 0.5, 0.013, 0.142, 0.097	0.03, 0.23, 0.02, 0.06, 0.23, 1.37, 0.12, 0.4, 1.6, 2, 0.05, 0.42, 0.54
Bertolini et al. (1996)	Ca(OH) ₂ , NaCl	Potentiodynamic	+350, +100, -100	0.4, 1, 2 % in sol.	-
Mammoliti et al. (1996)	Ca (OH) ₂ (pH 12.5), NaCl	Potentiodynamic	+450 to -250, +500 to -100	1- /5% in sol., 3- /7% in sol.	-
Li and Sagues, (2001)	Ca (OH) ₂ (pH 12.6), NaOH + KOH (pH 13.3) (pH 13.6), NaCl	Measurement of Ecorr	-100 to -500 -100 to -500 -150 to -350	0.01 0.2 1	0.25 1 2.5
Saremi and Mahallati (2002)	Ca (OH) ₂ (pH 12.3), NaCl	Potentiodynamic	up to +700	-	0.6
Hurley (2007)	Ca (OH) ₂ (pH 12.6), NaCl	Potentiodynamic Potentiostatic	+200 +200	0.01 0.01 – 0.015	0.25 0.25-0.34

Reference	Specimens	Testing Environment	Used techniques	Results
Pernice et al. (1994)	CS, 304 and 316 SS bar	Saturated Ca(OH) ₂	EOC measurements, Potentiodynamic Scans and Critical Pitting Potential tests	No corrosion occurred on both 304 and 316 SS
Bertolini et al. (1996)	Type 304, 304L, duplex 23Cr4Ni and CS- bar surface polished	Saturated Ca(OH) ₂ (pH 12.5), 0.9M NaOH (pH 13.9), emulated carbonated concrete solution (pH 9), tap water (pH 7.6) with Cl ⁻ added up to 10 % - room temperature and 40° C	Potentiostatic holdings at +200mV vs. SCE and Potentiodynamic	increased corrosion resistance with pH and decreased with temperature. Austenitic SS and higher grades showed high corrosion resistance
Seibert (1998)	Type 316 and duplex M33 SS and CS polished surface	Saturated Ca(OH) ₂ (pH 12.5), 0.26M KOH +0.45 NaOH (pH 13.5) with CaCl ₂ added up to 20 %	Linear Polarization, EIS and EOC measurements	SS were free of corrosion in high pH solutions with up to 20 % Cl
Hurley and Scully (2002)	Clad 316L and Solid 316LN SS and CS- different rebar surface conditions	Saturated Ca(OH) ₂ (pH 12.5) with various amounts of added NaCl	Potentiostatic holdings at -200 mV, 0.0 mV and +200 mV vs. SCE- EOC measurements	At -200mV and 0.0 Cl ⁻ /OH ⁻ threshold was greater than 100 while at +200mV was nearly 24- In all cases 316LN showed chloride threshold much higher than CS
Escudero et al. (2002)	Type 304, 316 SS and CS	Saturated Ca(OH) ₂ (pH 12.5) with 0.1 % and 3.5 % of NaCl added	EOC measurements Polarization Resistance- Potentiodynamic.	Only 304 and 316 SS were able to repassivate after pits formation even in the 3.5 %

			Scans	NaCl solution
Matsushima (2002)	Type 304 SS CS flat plates with varied amounts of CaCO ₃ added to reduce solution's pH (pH 12.4-10.5) and various amounts of NaCl	Saturated Ca(OH) ₂	Visual Inspection	In pH 12.5 no corrosion up to 15 % NaCl-Corrosion occurred in pH 11.5, 7 at 15 % and 3 % NaCl respectively

Reference	Specimens	Testing Environment	Used techniques	Results
Bautista et al. (2006)	Type 204Cu, 304, 304L, 316, 316L and 316Ti cold worked corrugated bars	Saturated Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ with CO ₂ bubbling to emulate carbonated concrete, media-NaCl added up to 5 %	Cyclic Polarization	204Cu has similar behaviour as 304 and 316 SS except in highly aggressive solutions. No sign of corrosion occurred on 304 and 316 in both media
Blanco et al. (2006)	Type 304, 316L 2205 duplex and 204cCu low Ni, SS corrugated bubbling to emulate bars	Saturated Ca(OH) ₂ with CO ₂ bubbling to emulate carbonated concrete, media-NaCl added up to 5 %	Cyclic Polarization	Charge transfer, resistance Rt is increased with the time immersion and decreased with the addition of Cl-304 and 316 are subjected to pitting only at very high potentials
Tae and Ujiro (2007)	Rebar samples contain Cr from 0% (CS) to 16% and 304 SS	Saturated Ca(OH) ₂ with 0.27%, 1.07%, 21.4% of NaCl added- pH from 12.5 to 9 adjusted using HCl	Pitting Potential and EIS	Increased corrosion resistance with %Cr- More negative pitting potentials with increasing % NaCl and decreasing pHno sign of corrosion on 304SS in solution with pH 10 and 21.4% NaCl

ANNEXE -3-

Procédure expérimentale détaillée sur les mesures de Perte de Masse

1- Préparation des pièces

- Usinage du rond à béton $\varnothing = 27 \pm 2$ mm, épaisseur 2mm.
- Polissage des pièces de 100 jusqu'à 1000 grades (Fig. 1)
- Rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone puis séchage des pièces
- Mesure du diamètre et épaisseur de chaque pièce (Fig. 2)
- Pesée de chaque pièce soit M1 (Fig. 3)



Figure.1 Polissage des pièces



Figure.2 Mesure du diamètre et épaisseur chaque pièce



Figure.3 Pesée de chaque pièce

2- Préparation des Solutions

- a. Préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations choisies pour les inhibiteurs
- b. Relevé du pH des solutions à t initial (Fig. 5)
- c. Rinçage de la pièce en position inclinée dans le bécher
- d. Fermeture hermétique des béchers
- e. Mise en place des béchers dans le thermostat



Figure.4 Préparation des Solutions



Figure.5 Relevé du pH



Figure.6 Position de la pièce



Figure.7 Solutions préparées
T=25° C



Figure.8 Pièces prêtes
Pour les mesures



Figure.9 Bêchers introduits
dans le thermostat

Après 24h :

- Verser de l'eau distillée dans des boîtes de pétrie numérotées
- Tirer les bêchers du thermostat
- Rincer la pièce à l'eau distillée,
- Brosset avec de l'acétone,
- Mesurer le pH de la solution,
- Sécher les pièces à l'aide d'un séchoir électrique
- Peser chaque pièce soit : M2.
- Calcul de la Perte de masse
- Calcul des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices



Figure.10 Etat des solutions
Après 24h



Figure.11 Rinçage à l'eau
Distillée



Figure.12 pH après 24 h



Figure.13 Séchage des pièces



Figure.14 Etat de la pièce



Figure.15 Pesée de la pièce
Après 24 h

ANNEXE- 4-

1. Préparation des armatures

1.1 Décapage des produits de corrosion

L'acier utilisé dans ces tests est un acier à haute adhérence HA Fe E 500, suivant la norme NF A 35-016, sa limite d'élasticité est de 500 MPa, conçu pour les travaux de béton armé courant d'un diamètre de 8mm et de 30cm de longueur pour chaque barre.

La première étape de cette partie expérimentale consiste en la préparation des surfaces des échantillons avant coulage du béton suivant la norme ASTM G1-03.

L'ensemble des armatures décapées initialement des produits de corrosion est affecté aux tests suivants :

- ❖ 03 armatures pour la confection du béton adjuvanté
- ❖ 03 armatures prétraitées à une concentration molaire 1M destinées à la confection d'un béton ordinaire.
- ❖ 01 armature prévue pour la confection d'un échantillon de référence.

Fig.1 représente l'état des armatures avant préparation de surface pour les trois catégories déjà citées.

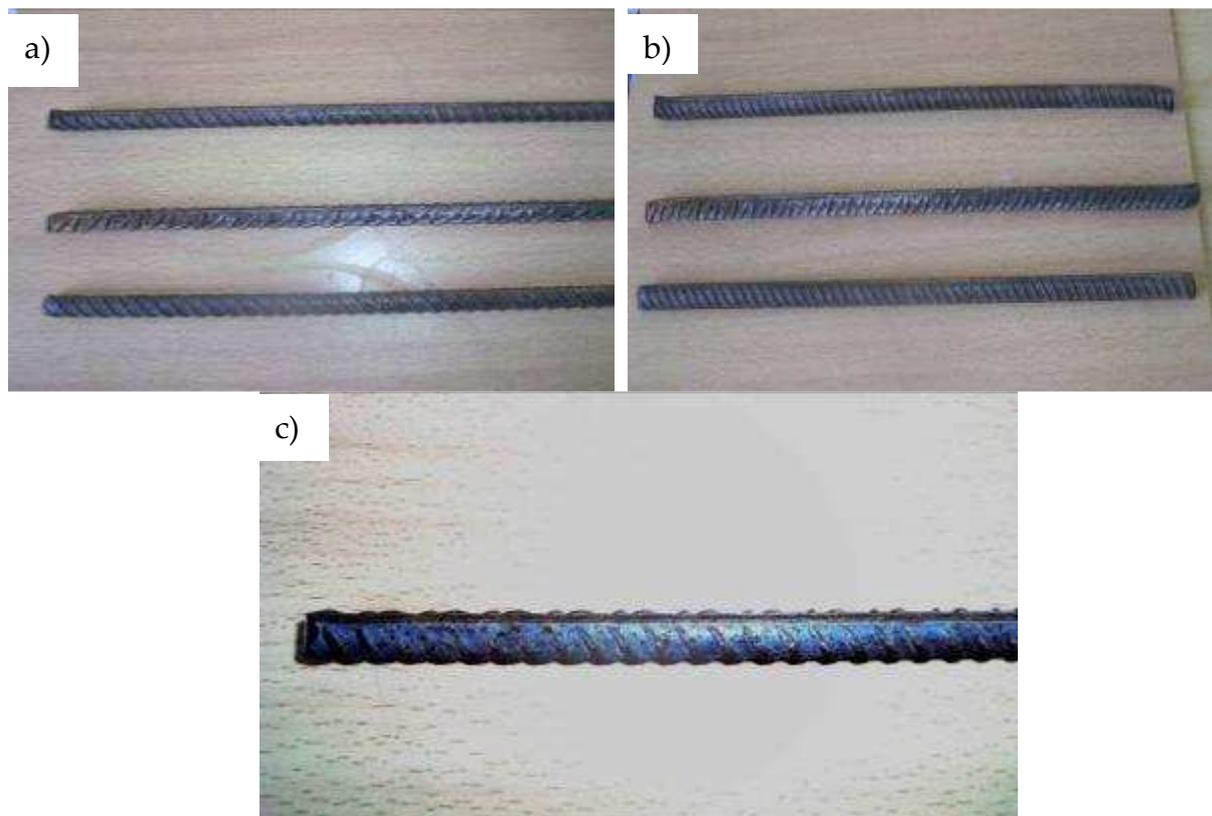


Figure 1 : Etat des armatures avant nettoyage: a) Armatures pour béton adjuvanté, b) Armatures conçues pour prétraitement, c) Armature pour béton de référence.

La préparation des surfaces des armatures comprend les étapes suivantes :

- Immersion des barres dans une solution qui comprend 500 ml d'acide chlorhydrique, 500 ml d'eau distillée et 3,5 g d'hexaméthylènetétramine (hexamine).
- Après élimination de produits de corrosion, les armatures ont été rincés dans l'eau ionisée
- Ensuite sécher à un air fortement chaud
- Puis conserver dans des dessiccateurs avant la procédure de prétraitement.

La figure 2 illustre l'état des armatures après décapage des produits de corrosion.



Figure 2 : Etat des armatures après décapage des produits de corrosion.

1.2 Immersion des armatures dans les solutions inhibitrices molaires

Les armatures ainsi décapées sont prêtes pour l'immersion dans les solutions inhibitrices molaires suivant la durée adéquate pour chaque inhibiteur.



Figure 3: Armatures immergées dans les solutions inhibitrices: a) 1M Na_3PO_4 , b) 1M K_2HPO_4 , c) 1M $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$

La figure 3 représente les armatures immergées dans les solutions inhibitrices : $1M Na_3PO_4$, molaires $1M K_2HPO_4$ et $1M Na_2PO_3F$ respectivement.



Figure 4: Armatures prétraitées destinées à la confection du béton armé.

2. Confection des éprouvettes

2.1 Béton armé adjuvanté



Figure 5: Armatures sans prétraitement destinées à la confection du béton adjuvanté.

Les armatures ainsi nettoyées des produits de corrosion ont été séchées puis conservées dans des dessiccateurs avant la confection des éprouvettes.

La figure 5 représente les armatures sans prétraitement dans les solutions inhibitrices molaires qui ont déjà subi un décapage préalable des produits de corrosion. Ces armatures

sont destinées pour la confection du béton armé adjuvanté par une concentration optimale de chaque inhibiteur étudié (Chapitre 4).

Ces concentrations optimales relatives au milieu synthétique du béton sont données dans tableau 1.

Tableau 1: Concentrations optimales des inhibiteurs étudiés

<i>Inhibiteur</i>	<i>Masse molaire (g)</i>	<i>C.optimale .10⁻³ (mol/l)</i>
Na ₃ PO ₄	164	7,5
K ₂ HPO ₄	174,183	2,5
NaMFP	143,95	50



Figure 6: Armature destinée pour la confection de l'éprouvette témoin.

Une armature décapée des produits de corrosion suivant la norme ASTM G1-03 (Fig.6) est conçue pour la confection d'une éprouvette témoin afin de comparer les résultats obtenus.

La figure 7 présente les échantillons en béton armé après démoulage (24h), contenant une concentration optimale de chaque inhibiteur testé. Le premier échantillon à gauche est un échantillon témoin qui ne contient aucune concentration en inhibiteur.

On remarque pour l'échantillon à droite qui contient une concentration optimale en NaMFP que le béton n'a pas bien assuré sa prise (Humide) sa coloration en gris foncé est pratiquement visible ; en outre, on constate des ségrégations discernables du béton suite de la réaction du Na₂PO₃F avec le CSH du ciment.

Par ailleurs, plusieurs recherches ont confirmé cette réaction qui mène à la formation d'apatites une fois le MFP est ajouté à la masse du béton frais.



Figure 7: Epreuves en béton armé adjuvanté.

Les armatures ainsi enfoncés sont des aciers sans prétraitement (Fig.7) décapés précédemment. Le béton ainsi confectionné est un béton ordinaire E/C = 0,5 utilisé fréquemment dans nos chantiers et dont la formulation est présentée en détail dans le chapitre 6.

2.2 Béton armé (armatures prétraitées)

La figure 8 représente les armatures déjà immergées dans les solutions inhibitrices molaires comme illustré dans la figure 4. Avant de les utiliser pour la confection du béton armé, elles doivent être séchées ensuite centrées dans l'éprouvette destinée pour le coulage du béton.



Figure. 8: Armature prétraitée avec 1M Na₃PO₄, 1M K₂HPO₄, 1M Na₂PO₃F

Trois éprouvettes en béton armé contenant des armatures prétraitées par une concentration molaire de chaque inhibiteur étudié ont été confectionnées séparément, sont illustrées par la figure 9.

Un échantillon de référence qui incorpore une armature sans prétraitement a été confectionné afin de comparer les résultats électrochimiques aboutissants dans les deux cas étudiés.



Figure. 9: Eprouvettes en béton armé (armatures prétraitées).

La formulation du béton reste la même que celle utilisée dans les chantiers ($E/C= 0.5$).

Ces éprouvettes démoulées après 24h ont été immergés dans l'eau à la température égale à 20° C (Fig.10). Après cette cure de 28j, les échantillons ont subis des tests de corrosion accélérée ensuite caractérisés par les mesures électrochimiques.