

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas de Sétif

Mémoire

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de:

MAGISTER

Option: Génie Electrochimique

Par

M^{elle} Razika BENRAMDANE

Thème

**Etude du pouvoir inhibiteur de quelques composés organiques vis-à-vis
de la corrosion d'un acier de construction dans un milieu simulant l'eau
interstitielle du béton armé**

Soutenu le:/....../2007

Devant la commission d'examen:

Président:	Pr. F. NAAMOUNE	Professeur	(U. F. A. Sétif)
Examineurs:	Dr. D. ABDI	Maître de conférences	(U. F. A. Sétif)
	Dr. S. KERAGHEL	Maître de conférences	(U. F. A. Sétif)
Rapporteur:	Dr. F. BENGHANEM	Maître de conférences	(U. F. A. Sétif)

REMERCIEMENTS

Je remercie beaucoup dieu de m'avoir aider pour atteindre ce but, de m'avoir donner la force et patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'université Ferhat ABBAS de Sétif au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et des complexes (LEMMC) - Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, sous la direction du Dr. BENGHANEM Fatiha. Maître de conférences à l'université de Sétif.

Mes remerciements les plus sincères à M^{elle} BENGHANEM Fatiha qui a dirigé mes travaux, qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères reconnaissances pour l'aide précieuse, pour le soutien qu'elle m'a accordée, pour les conseils et les encouragements bienveillants qu'elle m'a prodiguée et pour les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ces deux ans.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur F. NAAMOUNE de l'Université de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de ce mémoire. Je le prie de trouver ici ma sincère gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à M^{me} Dr. S. KERAGHEL, Maître de conférences à l'Université de Sétif, pour tout son aide scientifique qu'il a porté à ce travail et aussi pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Que M^{elle} Dr. D. ABDI, Maître de Conférences à l'Université de Sétif, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu mobiliser de son temps et de ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements vont également à M^{me} TOUKAL Lynda et Monsieur OUARI Kamal.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants, le personnel administratif et technique, mes collègues et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

A mes très chers parents, que Dieu les garde

A mes grands parents

A mes frères et sœurs

A toutes mes amies

Table de matières

I. Introduction.....	1
-----------------------------	----------

Chapitre I:

Aspects Théoriques et Rappels Bibliographiques

I.1. Généralité sur la corrosion.....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Définition de la corrosion.....	3
I.1.3. Mécanisme et différents aspects de la corrosion.....	3
I.1.3.1. Mécanisme de la corrosion.....	3
I.1.3.1.a. Réaction chimique.....	3
I.1.3.1.b. Réaction électrochimique.....	4
I.1.3.2. Différentes formes de la corrosion.....	4
I.1.3.2.1. Corrosion uniforme.....	4
I.1.3.2.2. Corrosion localisée.....	5
I.1.3.2.2.a. Corrosion galvanique (bimétallique).....	5
I.1.3.2.2.b. Corrosion – érosion.....	5
I.1.3.2.2.c. Corrosion par crevasse.....	6
I.1.3.2.2.d. Corrosion par piqûre.....	6
I.1.3.2.2.e. Corrosion intergranulaire.....	7
I.1.3.2.2.f. Corrosion sous contrainte (CSC).....	8
I.1.3.2.2.g. Corrosion biochimique.....	8
I.1.4. Principaux facteurs de corrosion.....	10
I.1.4.1. Introduction.....	10
I.1.4.2. Facteurs liés au matériau et à la surface.....	10
I.1.4.2.1. Composition du matériau.....	10
I.1.4.2.2. Influence de traitement thermique.....	11
I.1.4.2.3. Traitement mécanique.....	11
I.1.4.3. Facteurs liés aux milieux.....	11
I.1.4.3.1. Teneur en oxygène.....	11
I.1.4.3.2. pH du milieu.....	12

I.1.4.3.3. Agent dépassivant.....	12
I.1.4.3.4. Complexants.....	13
I.1.4.3.5. Température.....	13
I.1.4.3.6. Bactéries.....	14
I.1.5. Protection et lutte contre la corrosion.....	14
I.1.5.1. Choix du matériau.....	14
I.1.5.2. Conception de la pièce.....	14
I.1.5.3. L'action sur l'environnement ambiant.....	14
I.1.5.4. Protection par revêtement.....	15
I.1.5.5. Protection électrochimique.....	15
I.1.5.5.1. Protection galvanique.....	15
I.1.5.5.2. Protection cathodique.....	15
I.1.5.5.3. Protection anodique.....	15
I.1.5.5.4. Protection par courant imposé.....	16
I.1.5.5.5. Protection par drainage électrique.....	16
I.1.5.6. Protection par les inhibiteurs.....	16
I.1.5.6.1. Introduction.....	16
I.1.5.6.2. Classement des inhibiteurs.....	17
I.1.5.6.2.1. Domaine d'application.....	17
I.1.5.6.2.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	18
1) Les inhibiteurs anodiques.....	18
2) Les inhibiteurs cathodiques.....	18
3) Les inhibiteurs mixtes.....	19
I.1.5.6.2.3. Mécanisme d'inhibition.....	19
I.1.5.6.3. Les inhibiteurs inorganiques.....	20
I.1.5.6.4. Les inhibiteurs organiques.....	20
I.1.5.6.5. Mécanisme d'inhibition.....	21
I.1.5.6.5.1. Théorie d'adsorption.....	21
I.1.5.6.5.2. Théorie de pellicule ou de film.....	21
I.1.5.6.6. Exemples d'inhibiteur de corrosion.....	22
I.1.5.6.6.1. Phosphonates.....	22
I.1.5.6.6.2. Composés organiques azotés, oxygénés et soufrés.....	23
I.1.5.6.6.3. Bases de Schiff.....	23
I.2. La Corrosion des aciers dans le béton armé.....	24

I.2.1. Introduction.....	24
I.2.2. Notion sur le béton.....	25
I.2.2.1. Définition.....	25
I.2.2.2. Constituants du béton.....	25
I.2.2.2.1. Ciment.....	25
I.2.2.2.2. Granulats.....	25
I.2.2.2.3. Eau.....	25
I.2.2.2.4. Adjuvants.....	26
I.2.3. Béton armé.....	26
I.2.4. Adhérence acier-béton.....	26
I.2.5. La corrosion dans le béton armé.....	26
I.2.6. L'eau interstitielle du béton.....	27
I.2.7. Eclatement du béton, corrosion des armatures.....	28
I.2.8. La cinétique de corrosion des armatures.....	28
I.2.8.1. Période d'incubation (t_1).....	28
I.2.8.2. Période de propagation (t_2).....	28
I.2.9. Mécanisme de corrosion des aciers dans le béton.....	29
I.2.10. La dépasseivation des armatures.....	31
I.2.10.1. L'attaque des chlorures.....	31
I.2.10.2. La carbonatation.....	33
I.2.11. Facteurs influents sur la corrosion.....	34
a) Influence de l'enrobage.....	34
b) Influence de la composition du béton.....	34
c) Influence de la résistivité du béton.....	35
d) Influence de l'oxygène.....	35
e) Influence de l'humidité.....	35
f) Influence des sulfates.....	35
g) Influence des micro-organismes.....	39
I.2.12. Protection contre la corrosion des armatures dans le béton.....	40
I.2.12.1. Nettoyage des armatures.....	40
I.2.12.2. Traitement des fissures.....	40
I.2.12.3. Revêtements organiques.....	41
I.2.12.4. Méthodes électrochimiques.....	41
I.2.12.4.1. Protection cathodique galvanique ou sacrificielle.....	41

I.2.12.4.2. Protection cathodique par courant imposé.....	41
I.2.12.4.3. Extraction des chlorures, réalcalinisation et protection cathodique.....	42
I.2.12.4.4. Extraction des chlorures, déchloruration.....	42
I.2.12.5. Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion.....	43
I.2.12.5.1. Inhibiteurs à base d'aminoalcools.....	43
I.2.12.5.2. Monofluorophosphate de sodium (MFP).....	44
I.2.12.5.3. Nitrite de calcium et nitrate de calcium.....	46
I.2.12.5.4. Acide benzoïque et ses dérivés.....	47
I.2.12.5.5. Base de Schiff.....	47

Chapitre II:

Méthodes et Conditions Expérimentales

II.1. Conditions expérimentales.....	48
II.1.1. Introduction.....	48
II.1.2. Matériau étudié.....	48
II.1.3. Inhibiteurs étudiés.....	48
II.1.4. Mode opératoire.....	49
a) Dispositif expérimental.....	50
b) Cellule de mesure et électrodes.....	51
c) Préparation de la surface.....	51
d) Choix de la vitesse de balayage.....	51
e) Conditions de polarisation.....	51
II.2. Méthodes de caractérisation.....	51
II.2.1. Introduction.....	51
II.2.2. Voltamétrie cyclique.....	52
II.2.3. Détermination de la vitesse de corrosion.....	52
II.2.4. Microscopie à balayage électronique MEB.....	57

Chapitre III:

Résultats et Discussion

III. Etude du comportement électrochimique de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé à pH = 13.5	59
III.1. Comportement électrochimique de l'acier F 10 en absence d'inhibiteurs de corrosion	59
III.1.1. Influence des ions chlorures sur la tenue à la corrosion de l'acier F10	59
III.1.2. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorures	64
III.1.3. Influence des ions sulfates sur la tenue à la corrosion de l'acier F10	67
III.1.4. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions sulfates	70
III.2. Comportement électrochimique de l'acier F 10 en présence de l'inhibiteur de corrosion à pH = 13,5	72
III.2.1. Etude de l'évolution du potentiel à la abondant en fonction du temps d'immersion de l'acier F10 en présence et en absence de l'inhibiteur à pH = 13.5	73
III.2.2. Étude de l'efficacité inhibitrice du composé 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyle phénol en absence et présence des deux ions agressifs (chlorures et sulfates)	74
III.2.2.1. Etude du pouvoir inhibiteur du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyle phénol en absence des ions agressifs	74
III.2.2.2. Etude du pouvoir inhibiteur du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyle phénol en présence de chlorures	75
III.1.2.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur CPh en absence et en présence des ions chlorures en fonction de temps d'immersion	85
III.2.2.4. Efficacité inhibitrice de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyle phénol en présence de sulfates	89
III.2.2.5. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur CPh en présence des ions sulfates fonction de temps d'immersion	92
III.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphtalène) pyridine en absence et en présence de chlorures à pH= 13.5	93
III.2.3.1. Etude de pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphtalène) pyridine en absence d'ions agressifs	63

III.2.3.2. Etude du pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine en présence de chlorures	95
III.2.3.3. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur base de Schiff en absence et en présence des ions chlorures en fonction de temps d'immersion	101
III.2.3.4. Etude de pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine en présence de sulfates	103
III.2.3.5. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur base de Schiff en absence et en présence des ions sulfates en fonction de temps d'immersion	106
III.3. Etude comparative sur le degré d'efficacité d'inhibiteur 4-mono (dihydroxy-phosphonyl) méthyl phénol en absence et en présence des ions agressifs (chlorures et sulfates)	106
III.4. Etude comparative sur le degré d'efficacité d'inhibiteur bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalènes) pyridine en absence et en présence des ions agressif (chlorures et sulfates)	107
III.5. Etude comparative sur le degré d'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs étudiés, phosphonique et base de Schiff en présence d'ions plus agressifs (les chlorures)	109
Conclusion général	112
Références bibliographiques	114

Introduction

La durabilité du béton est le problème reconnu des ouvrages exposés à des conditions climatiques ou environnementales les plus variées. Il arrive que des défauts de conception, de mise en œuvre ou autres causes accidentelles soient à l'origine de désordre et la notion de durabilité est ainsi indissociable de celle de qualité. Ainsi dans le cas des constructions en béton armé, la durabilité de l'ouvrage dépend essentiellement de la tenue des armatures à la corrosion.

Dans des conditions normales, le béton offre aux armatures une double protection à la fois physique (qualité et épaisseur) et chimique (alcalinité élevée du ciment avec formation de films minces d'hydroxydes de fer). Cependant, en présence d'eau et d'oxygène, ces films sont détruits par différents agents (Cl^- , CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- ). La corrosion est alors probable. La formation de rouille entraîne des fissurations du béton qui accélèrent le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et de toutes espèces corrosives.

Les diverses méthodes de protection existantes (revêtements des armatures ou du béton, réhabilitation de la qualité du béton par déchloruration et réalcalinisation) sont souvent très coûteuses et difficiles à mettre en œuvre. C'est pourquoi la possibilité d'utilisation d'inhibiteurs de corrosion directement sur le béton armé ou dans les revêtements des armatures est devenue ces dernières années une alternative intéressante.

Les inhibiteurs de corrosion sont très couramment employés dans les processus industriels nécessitant la protection d'installations métalliques : industrie pétrolière, traitement des eaux, décapage ou détartrage acide, stockage ou transport des métaux mais ils peuvent aussi être employés en tant qu'additifs anti-corrosifs dans les peintures ou les adjuvants du béton (accélérateurs ou retardateurs de prise). Des inhibiteurs de nouvelles structures en concentrations adéquates sont ajoutés dans l'eau de gâchage du béton frais afin de prévenir la corrosion induite par les chlorures en empêchant ou retardant la dépassivation de l'acier et/ou en réduisant la vitesse de corrosion.

Plus récemment un nouvel intérêt s'est porté sur l'utilisation d'inhibiteurs migrants qui sont sensés migrer à travers le béton durci pour atteindre les armatures et stopper ou retarder leur corrosion.

Peu d'inhibiteurs sont sérieusement étudiés et utilisés en pratique non seulement parce qu'il n'existe pas de produits commerciaux, encore que les formulations évoluent rapidement

du fait de ce nouveau marché très concurrentiel mais aussi parce que, si leur efficacité est démontrée en laboratoire, elle reste à prouver sur chantier.

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acides. Vu leurs propriétés chimiques (pouvoir complexant et adsorbant élevé), ce type de composés étudiés est à examiner. La structure notamment la nature des substituants (présence de groupements électrodonneurs) et la longueur de chaîne carbonée affectent l'efficacité inhibitrice des composés cités dans les milieux basiques chlorurés.

Dans notre travail nous avons étudié dans un premier temps le comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique, d'un acier ordinaire de construction F10 (6 mm de diamètre) dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence d'ions agressifs (chlorures et sulfates). Dans un deuxième temps, nous avons examiné l'efficacité inhibitrice de deux composés organiques, à savoir le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et le bis 2,3 (2-hydroxyeliminométhyl naphthalène) pyridine vis-à-vis de la corrosion de l'acier en question.

L'objectif de notre travail est de mettre en évidence l'influence de la structure des différents composés notamment la nature du groupement fonctionnel sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans les milieux basiques chlorurés et sulfatés.

Dans le premier chapitre du mémoire nous présentons un rappel bibliographique explicite sur la corrosion en générale et en particulier sur la corrosion dans le béton ainsi que sur les modes de protection particulièrement par les inhibiteurs. Au deuxième chapitre nous décrivons les méthodes et les techniques expérimentales utilisées et les conditions de travail. Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et microscopie à balayage électronique.

Enfin ce travail se termine par une conclusion générale.

I.1. Généralités sur la corrosion

I.1.1. Introduction

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. L'un des exemples les plus connus est l'altération chimique des métaux qui conduit à la formation de la rouille (cas du fer et de l'acier) ou à la calamine de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (Bronze; Laiton). La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de métaux exposés à des environnements variables (milieu aqueux, atmosphères, hautes températures) [1].

Elle touche tous les domaines de l'économie, du circuit intègre au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à 4 % environ du produit national brut [2]. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a commencé à étudier scientifiquement les moyens de lutte contre la corrosion.

I.1.2. Définition de la corrosion

La corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [3].

I.1.3. Mécanisme et différents aspects de la corrosion

I.1.3.1. Mécanisme de la corrosion

La corrosion fait intervenir essentiellement deux types de réactions :

I.1.3.1.a. Réaction chimique

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal phase solide et son environnement en phase liquide ou gazeuse (O₂, CO₂, SO₂, vapeur d'eau). L'action de l'oxygène de l'air à haute température est l'exemple typique de la corrosion chimique. L'oxydation du métal débute par l'adsorption de l'oxygène. Des germes apparaissent, ensuite croissent jusqu'à jonction et formation d'un film d'oxydes et d'hydroxydes de carbonates d'épaisseur variant de 200 Å jusqu'à 1 mm, dépendant de la diffusion de l'oxygène dans le métal à travers cette couche. Ainsi, l'attaque cesse lorsque l'oxyde devient imperméable [4].

I.1.3.1.b. Réaction électrochimique

La corrosion chimique est souvent liée à une corrosion électrochimique, qui apparaît lorsque le métal ou le réactif présente des hétérogénéités: il y a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de micro-anodes et de micro-cathodes [5,6]. Par exemple, on observe la corrosion électrochimique sur du fer contenant des inclusions de soufre.

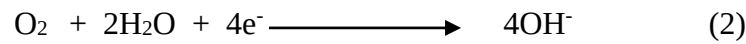
Le phénomène de corrosion est le couplage de deux réactions:

. La réaction d'oxydation est :

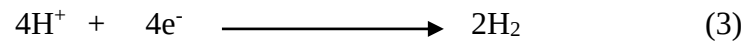


. Les réactions de réduction sont les suivantes

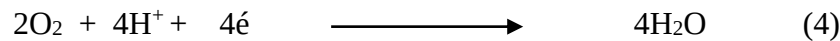
- Réduction de l'oxygène :



-Réduction des ions H^+ :



Lorsque l'oxygène est absent ou à des teneurs très faibles, l'élément le plus facile à réduire est alors l'ion H^+ (dans le milieu acide désaéré). En milieu acide aéré l'oxygène se réduit en eau suivant cette réaction :



En milieu neutre ou basique, l'oxygène se réduit en hydroxyle (alcalinisation du milieu) à partir de la réaction (2).

La condition thermodynamique nécessaire pour provoquer la corrosion d'un métal M est d'avoir un couple Ox/Red accepteur d'électrons, ayant une tension thermodynamique supérieure à celle du métal; c'est-à-dire $E_{Ox/Red} > E_{M^{n+}/M}$.

I.1.3.2. Différentes formes de la corrosion

I.1.3.2.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est caractérisée par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. C'est la forme la plus courante.

La vitesse de corrosion est en général exprimée par une diminution d'épaisseur du métal par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et unité de temps [7].

I.1.3.2.2. Corrosion localisée

Cette forme représente 90 % de la corrosion des métaux et des alliages. A la différence de la précédente forme, celle-ci n'affecte que certains lieux de la surface (zone anodique) par rapport aux parties non attaquées (zone cathodique). La vitesse de corrosion n'est plus définie par précision et sa mesure ne peut plus être estimée à partir des pertes de poids ou de diminution d'épaisseur [8].

I.1.3.2.2.a. Corrosion galvanique (bimétallique)

C'est une corrosion électrochimique résultant de la formation d'une pile par mise en contact de deux matériaux conducteurs différents dans un environnement assurant un milieu électrolytique. Le métal le moins noble se corrode [9]. C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. On peut se prémunir contre ce risque en incubant dans le circuit une pièce sacrificielle aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant. La figure (I.1) illustre cette forme de corrosion.

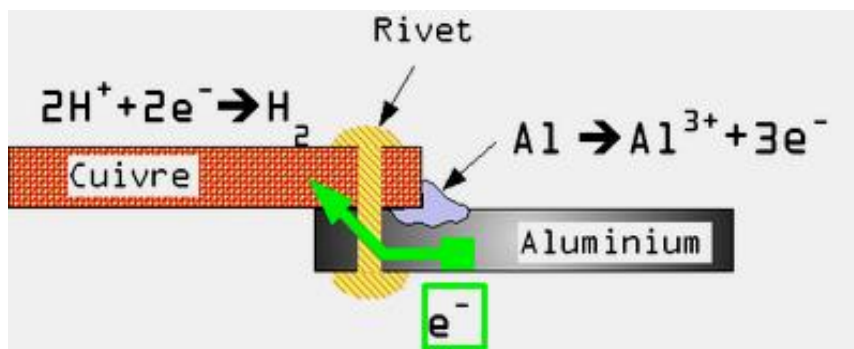


Figure (I.1): Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

I.1.3.2.2.b. Corrosion – érosion

Elle est à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide, par exemple dans une conduite d'eau [10]. Elle affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier,) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin.

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusque de direction (figure (I.2)).

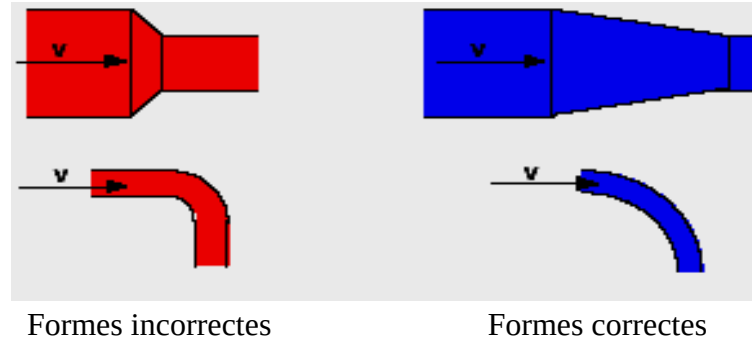


Figure (I.2): Diminution de risque de corrosion – érosion

I.1.3.2.2.c. Corrosion par crevasse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou plusieurs réactions secondaires (figure (I.3)) [10].

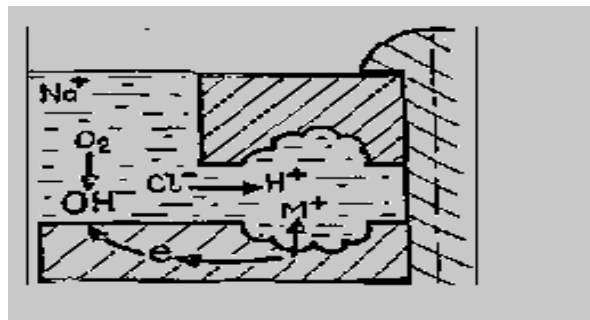


Figure (I.3): Exemple de la corrosion par crevasse

I.1.3.2.2.d. Corrosion par piquêre

Elle désigne une attaque très localisée d'une surface passive. Elle est très dangereuse car elle peut conduire au percement (perforation de certaines structures métalliques). Elle nécessite la présence d'anions agressifs tels que les ions Cl^- , Br^- et I^- et d'un milieu oxydant (O_2 par exemple). Elle se manifeste par la formation de petites cavités microscopiques (piquêtes), alors que le reste de la surface passive reste intacte. Une pile de corrosion se forme entre la surface (anode) et l'intérieure de la piquête (cathode). Le rapport de surface anode/cathode étant petit, la corrosion devient très rapide à l'intérieur de la piquête (figure (I.4)) [10].

La piqûration est due aux hétérogénéités microscopiques du métal, il s'agit en fait d'une corrosion galvanique localisée. La dimension des piqûres varie de quelques micromètres à quelques millimètres.

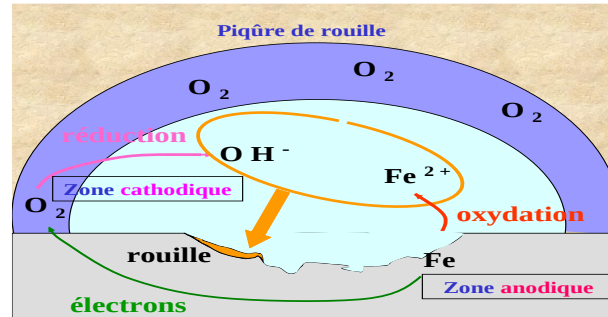


Figure (1.4): Schéma simplifié de la corrosion par piqûre

I.1.3.2.2.e. Corrosion intergranulaire

C'est un type d'attaque localisée aux joints de grains d'un métal conduisant à une perte de résistance et de ductilité. Le joint de grain du métal agissant comme anode, est en contact avec de grandes surfaces de grains qui se comportent comme des cathodes. L'attaque est souvent très rapide, pénétrant profondément dans le métal et cause parfois des ruptures catastrophiques. La cause de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables est supposée le résultat de dépôt aux joints de grains de carbures de chrome; Cr_{23}C_6 ou $(\text{Cr,C})_{23}\text{C}_6$ lors du chauffage à des températures allant de 450 à 850 °C. A ces températures la vitesse de diffusion du carbone est supérieure à celle du chrome et par conséquent la formation de carbures appauvrit l'alliage aux joints de grains en chrome d'où l'absence ou la diminution de passivation aux joints. Les alliages d'aluminium (Al, Cu %) sont très susceptibles à la corrosion intergranulaire [11]. La figure (I.5) montre ce type de corrosion.



Figure (I.5): Corrosion intergranulaire aux joints de grains.

I.1.3.2.2.f. Corrosion sous contrainte (CSC)

Elle résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...) (figure (I.6)), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...) [12,13].

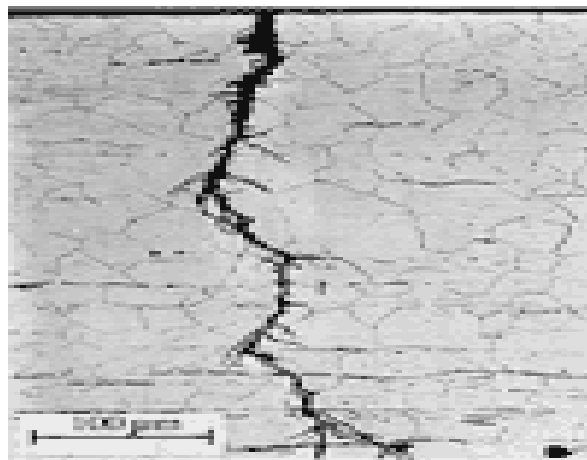


Figure (I.6): Exemple de la corrosion sous contrainte

I.1.3.2.2.g. Corrosion biochimique

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement [4]. En effet, le métabolisme des organismes vivants peut modifier localement la composition chimique à l'interface de la pièce et donc créer une corrosion localisée. C'est notamment le cas des bactéries sulfato-réductrices (BSR). Les crustacés, qui se fixent sur les coques de bateaux et les piliers immergés, peuvent aussi poser problème. C'est la raison pour laquelle on utilise des peintures anti-fouling [14].

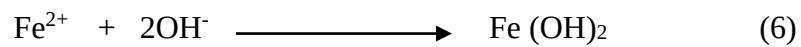
En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires simultanées.

Dans la zone anodique, l'acier se dissout :



Les ions ferreux Fe^{2+} passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau (2) ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (3).

Les ions hydroxydes OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations en ions ferreux et hydroxyde le permettent :



Ce composé peut ensuite s'oxyder pour former de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté ou de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goethite ou lépidocrocite, respectivement α ou γ - FeOOH . Ces composés, en recouvrant l'acier, forment une couche dite de passivation qui peut s'avérer protectrice selon son étanchéité. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion.

La figure (I.7) montre un exemple de diagramme potentiel - pH pour le fer. L'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} M [15].

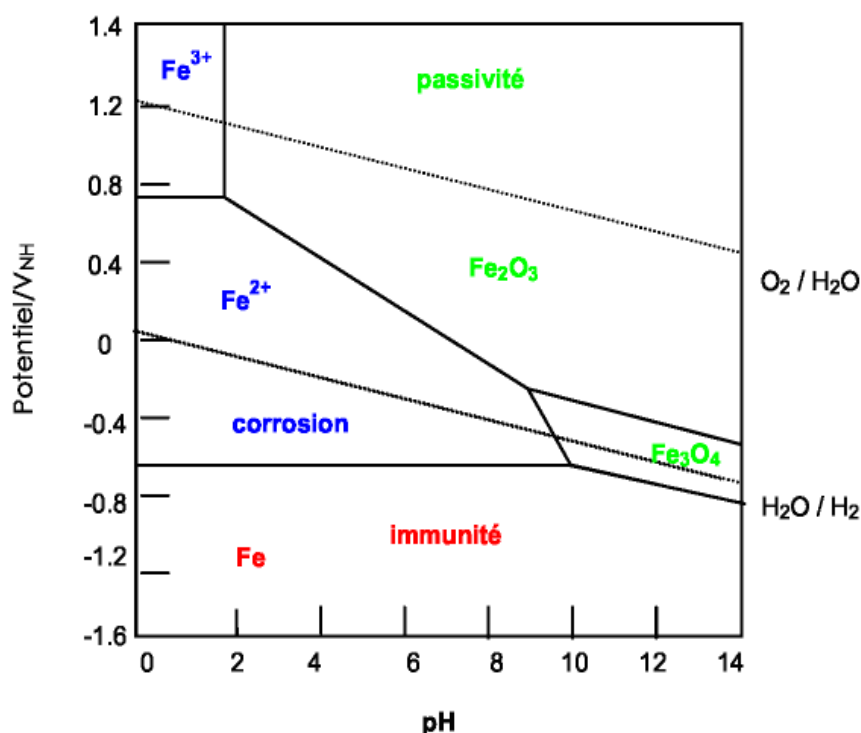


Figure (I.7) : Diagramme potentiel - pH du fer à 25 °C.

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les hydroxydes sont pratiquement insolubles.

I.1.4. Principaux facteurs de corrosion

I.1.4.1. Introduction

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ils conditionnent les modes et les formes de la corrosion ainsi que la cinétique de dégradation. Ces paramètres sont liés à l'ensemble du système : matériau / surface / milieu.

I.1.4.2. Facteurs liés au matériau et à la surface

I.1.4.2.1. Composition du matériau

La teneur en différents éléments d'addition par exemple le chrome, phosphate soufre ou silicium, modifie complètement le type de corrosion dans un milieu donné, c'est-à-

dire augmente ou diminue la résistance à la corrosion. La composition du matériau joue un rôle déterminant sur la résistance à la corrosion, rôle dans lequel la formation de seconde phase, la possibilité de ségrégation d'éléments mineurs et la noblesse relative des phases en présence sont souvent impliquées [16].

I.1.4.2.2. Influence du traitement thermique

Il faut noter que deux alliages de même type dont les diagrammes d'équilibre thermique sont semblables, peuvent avoir un comportement vis-à-vis de la corrosion très différent, parcequ'un même traitement thermique ne conduit pas forcément à une même structure [17]. Les traitements thermiques mis en solution qui concernent plus particulièrement les alliages à durcissement structural, provoquent des changements dans la préparation des constituants métalliques en présence des alliages.

I.1.4.2.3. Traitement mécanique

Lors d'un traitement mécanique de surface, les couches superficielles sont déformées plastiquement sous l'effet de fortes pressions locales. Cette action mécanique modifie à la fois la forme, la rugosité, les contraintes résiduelles et la dureté de la surface [18]. A partir des différents exemples, principalement obtenus sur aciers, l'influence des traitements mécaniques de surfaces sur la résistance à la corrosion localisée ou uniforme n'évoquent que très brièvement les problèmes de fissuration par corrosion sous contrainte.

I.1.4.3. Facteurs liés aux milieux

I.1.4.3.1. Teneur en oxygène

La corrosion électrochimique résulte de la simultanéité d'au moins deux réactions électrochimiques anodique et cathodique (par exemple les deux réactions (1) et (2)). Les deux sites sont polarisés et le système électrochimique adopte alors un potentiel mixte, caractérisé par le fait que les électrons produits à l'anode sont consommés à la cathode (figure (I.8)). Si la teneur en oxygène dans le milieu diminue, ce qui revient à la diminution du courant limite de la réaction cathodique contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans la phase liquide, le potentiel mixte diminue (de E_{cor1} à E_{cor2}) et le courant de corrosion diminue aussi (de i_{cor1} à i_{cor2}). Par des moyens mécaniques et / ou chimiques, on réduit la teneur en oxygène dissous afin de diminuer le courant et donc la vitesse de corrosion.

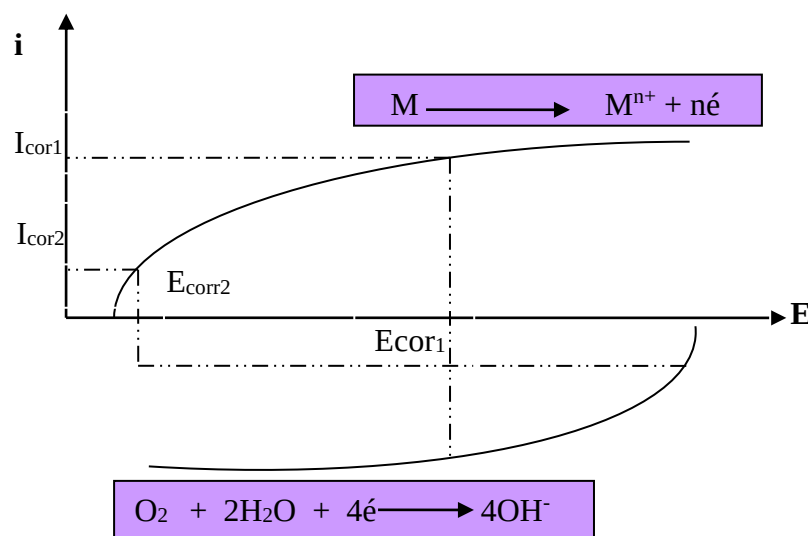


Figure (I.8) : Corrosion électrochimique en milieu aéré: influence de l'oxygène dissous sur la cinétique de la réaction cathodique.

I.1.4.3.2. pH du milieu

Le pH influe sur la solubilité des ions ferreux issus de la corrosion du fer: la solubilité diminue quand le pH augmente [17]. En milieu oxygéné (cas des eaux d'aéro-réfrigérants), quand le pH est trop élevé, les zones anodiques se recouvrent d'hydroxyde ferreux qui va bloquer les réactions d'anode: le nombre de sites anodique diminue et la corrosion peut devenir perforante. La fourchette "optimale" de pH menant à une corrosion perforante se situe entre 9 et 10. Or le dégazage du CO_2 produit au niveau d'une tour conduit à une stabilisation du pH (si aucun réactif n'est apporté) à une valeur de l'ordre de 8,5. Il y aura donc lieu de surveiller le pH de l'eau de tour.

I.1.4.3.3. Agent dépassivant

En présence de certains anions agressifs, de nombreux alliages passivables perdent leur passivité du dessus d'un potentiel dit de piqûre. Les caractéristiques physicochimiques des ions agressifs sont très importantes; l'ion est d'autant plus dangereux que certains de ces paramètres (faible diamètre, mobilité, caractère polaire) sont plus marqués, dans l'ordre croissant d'agressivité, on note: NO_3^- , SO_4^{2-} , I^- , Br^- , F^- , Cl^- [19]. Ces ions agressifs s'adsorbent préférentiellement à O_2 ou OH^- dans la couche passive, en modifiant localement celle-ci. Des réactions d'hydrolyse des cations métalliques entraînent une augmentation de l'acidité qui favorise la dissolution locale de la couche passive. L'adsorption (ou chimisorption) des anions

est aussi plus facile au voisinage d'inclusions sur lesquelles la couche passive est perturbée [16].

I.1.4.3.4. Complexants

Certaines espèces chimiques présentes dans le milieu peuvent établir des liaisons de coordination (ligands) et forment des ions complexes susceptibles de modifier profondément la physicochimie du milieu et donc le comportement à la corrosion du matériau.

Il en résulte qu'une attaque normalement impossible en l'absence de complexants (le potentiel d'équilibre de la réaction anodique étant supérieure à celui de la réaction cathodique), peut se développer en présence de ceux-ci. Le classement des potentiels standards de certains métaux peut même être modifié, c'est le cas du cuivre, de l'argent et de l'or en présence de cyanures [16].

I.1.4.3.5. Température

La corrosion fait intervenir différentes réactions chimiques et surtout électrochimiques. Leurs vitesses dépendent de la température puisque les processus élémentaires sont activés thermiquement, plus la température est élevée, plus la vitesse de corrosion est importante [20].

La température joue sur:

- la vitesse des réactions chimiques. En théorie la vitesse est doublée pour une augmentation de 8 °C de la température.
- la viscosité et donc sur les possibilités de diffusion de l'oxygène.

En pratique on peut considérer que:

- la corrosion de l'acier noir est doublée entre 40 et 80 °C et continue à croître au-dessus de 80 °C pour un système fermé. Pour un système ouvert, l'évasion de l'oxygène fait chuter la vitesse de moitié entre 80 et 100 °C.
- la corrosion de l'acier galvanisé est doublée entre 50 et 80 °C.

La température joue sur la formation et la destruction des couches protectrices:

- solubilisation accélérée de la couche superficielle de zinc des tubes galvanisés (température maximale: 60 °C).
- formation d'un film de magnétite (Fe_3O_4), très résistant à partir de 100 °C.

Des gradients de température peuvent sur un même métal engendrer des couples galvaniques et donc une corrosion.

I.1.4.3.6. Bactéries

Les bactéries, selon leur type, donc selon leur métabolisme de vie provoquent des modifications plus ou moins locales des conditions chimiques ou contribuent à la création d'espèces agressives. Le système matériau - milieu est modifié ou perturbé et il en résulte une corrosion [16].

I.1.5. Protection et lutte contre la corrosion

La corrosion est un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement. Le processus de corrosion peut également être ralenti en agissant sur la réaction chimique en elle même [1]. La protection contre la corrosion commence par des études de l'ouvrage et des pièces métalliques [21].

I.1.5.1. Choix du matériau

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers inoxydables, des aluminiums, des céramiques et des polymères. Le choix doit aussi prendre en compte les contraintes de l'application (masse de la pièce, résistance à la déformation, à la chaleur, la capacité à conduire l'électricité...). Dans l'absolu, il n'existe pas de matériau réellement inoxydable.

Le terme d'acier inoxydable est impropre pour deux raisons: ce type d'acier contient des éléments d'alliage (chrome, nickel) qui s'oxydent (c'est cette couche d'oxyde qui protège l'acier) et d'autre part, il n'est protégé que pour certains types d'environnement et sera corrodé dans d'autres environnements.

I.1.5.2. Conception de la pièce

Dans la conception, il faut s'attacher à éviter les zones de confinement, les contacts entre matériaux différents et les hétérogénéités en général.

Il faut aussi prévoir l'importance de la corrosion et le temps au bout duquel il faudra changer la pièce.

I.1.5.3. L'action sur l'environnement ambiant

La lutte contre la corrosion se fait par la modification du milieu. Ces modifications peuvent consister en une :

- diminution de la température.
- élimination de l'oxygène et des oxydants.
- modification de la concentration de l'agent agressif.

I.1.5.4. Protection par revêtement

Ces revêtements isolent le matériau de l'électrolyte. Ils peuvent être métalliques (anodique et cathodique) et non métalliques (inorganiques et organiques) [22].

I.1.5.5. Protection électrochimique

La protection contre la corrosion est obtenue par contrôle électrique du potentiel de corrosion [23]. Les méthodes de protection électrochimique des matériaux métalliques exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire leur vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de potentiel en tout point de l'interface métal-milieu soumis au risque de corrosion. Quant elles peuvent être appliquées industriellement, ces méthodes s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée [24].

I.1.5.5.1. Protection galvanique

C'est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une pile de corrosion obtenue en reliant une électrode auxiliaire au métal à protéger, la protection peut être cathodique ou anodique [23].

I.1.5.5.2. Protection cathodique

C'est une protection électrochimique obtenue par diminution du potentiel de corrosion à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative [23]. La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Elle consiste à placer un matériau métallique à un potentiel assez bas pour que la corrosion soit négligeable. Ce potentiel correspond à l'immunité (corrosion impossible) ou à une passivation efficace.

I.1.5.5.3. Protection anodique

C'est une protection électrochimique obtenue par augmentation du potentiel de corrosion jusqu'à une valeur correspondant à l'état passif [23].

La protection anodique consiste à placer certains matériaux métalliques à des potentiels tels que leurs recouvrements se forment. Ces potentiels sont légèrement plus élevés que les potentiels d'abandon. Il s'agit ici de matériaux naturellement passivés (acier dit inoxydable). Cette protection nécessite un réglage minutieux pour éviter la piqûration des métaux.

I.1.5.5.4. Protection par courant imposé

C'est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une source extérieure d'énergie électrique (en courant continu). La protection par courant imposé est le plus souvent une protection cathodique (avec anodes dites déversoirs, ou lits d'anodes) mais elle peut être parfois une protection anodique [23].

I.1.5.5.5. Protection par drainage électrique

C'est une protection électrochimique contre la corrosion par courant vagabond réalisée par drainage de ces courants hors de l'objet métallique.

I.1.5.6. Protection par les inhibiteurs

I.1.5.6.1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des corps chimiques qui ajoutés en petites quantités dans le milieu corrosif diminuent ou ralentissent le processus de corrosion. Ils forment à la surface du métal un film continu et étanche qui l'isole du réactif. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dépend de sa concentration et de l'acidité du milieu [25]. Les inhibiteurs sont des composés chimiques contenant des hétéro-atomes:

- Azote N: amine R_2N , ammoniums quaternaire R_3N^+H , amides, oximes $RR'C=N-OH$, nitriles $RC=N$.
- Soufre S: dérivés de la thiourée $H_2N-CS-NH_2$, mercaptans RSR' , sulfoxydes $RR'SO$, thiazoles C_3H_3NS .
- Oxygène: alcools acétyliques $R-C\equiv C-CH_2OH$, les acides carboxyliques et les carboxylates $RCOOR'$ (benzoate par exemple).
- Phosphore P: phosphonates $RPO(OH)_2$.

ou une paire d'électrons localisées, par lesquels des molécules sont adsorbées sur les surfaces métalliques et retardent leur dégradation [26].

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion croît sans cesse [27,30]. La protection des aciers d'armatures de béton dans le domaine de génie civil par les inhibiteurs est la méthode la plus rencontrée [31].

D'une manière générale un inhibiteur doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants. Un inhibiteur est définitivement reconnu pour sa stabilité aux températures d'utilisation et efficace à faible concentration [32].

Pour être un inhibiteur de corrosion efficace, le produit chimique choisi ou le mélange des produits chimiques devrait répondre aux exigences suivantes:

1. Les molécules devraient posséder de fortes propriétés électriques: accepteurs ou donneurs d'électrons ou tous les deux.
2. La solubilité devrait être telle que la saturation rapide de la surface corrodante se produit aisément.
3. Réduire la polarisation des électrodes respectives à des valeurs de courant relativement basses.
4. Être compatible avec le système supposé.
5. Être efficace au pH et à la température de l'environnement dans lequel il doit être employé.

I.1.5.6.2. Classement des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons [2]:

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

I.1.5.6.2.1. Domaines d'application

a) En milieu aqueux: les inhibiteurs en milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Les inhibiteurs en milieux neutre ou basique: servant surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement, sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).

b) En milieu organique: de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tel les pigments inorganiques

c) En phase gazeuse: les inhibiteurs sont généralement employés pour une protection temporaire.

I.1.5.6.2.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leurs influences sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles [33]:

1) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur (Figure (I.9)).

La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation [34].

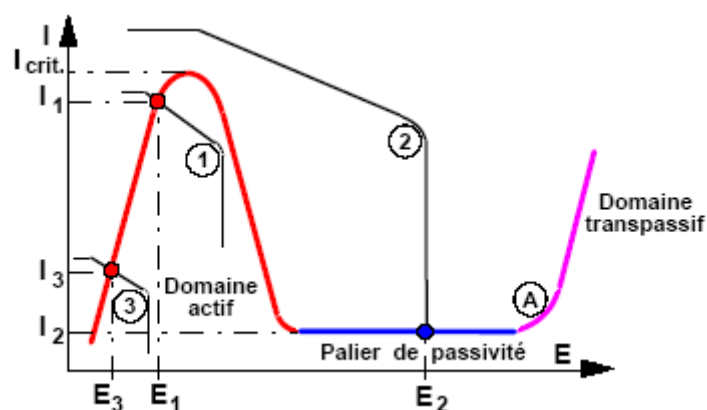


Figure (I.9) : Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques:

- **(1):** courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion E_1 et I_1).
- **(2):** courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion E_2 et I_2).
- **(3):** courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion E_3 et I_3).

2) Les inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure (I.9)). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories: les poisons cathodiques, les précipités cathodiques et les désoxygénants.

3) Les inhibiteurs mixtes

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.

I.1.5.6.2.3. Mécanisme d'inhibition

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs [32]:

a) La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique).

b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme [33]:

➤ **L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif**; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

➤ **le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin**. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion.

➤ **la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif**, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins. Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects: un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu.

I.1.5.6.3. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) sont utilisés 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 et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibitions (anion ou cation). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n+} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates..., les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux-ci forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les inhibiteurs inorganiques peuvent agir:

- en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal.
- en formant des films protecteurs insolubles.
- en alcalinisant le milieu.

Parmi les mono (ou ortho) phosphates, seuls les phosphates trisodiques (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) présentent de véritables propriétés inhibitrices. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif (pH 11 à 13 pour Na_3PO_4 , et de 8.5 à 9 pour Na_2HPO_4) et à la formation de couches protectrices, mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3 [35].

L'inconvénient majeur des inhibiteurs inorganiques réside dans leur toxicité (présence de chromates, nitrites, de métaux ou de phosphates) et ils sont souvent écartés en faveur d'inhibiteurs organiques.

I.1.5.6.4. Les inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule (mère) possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit efficacité inhibitrice, ou encore certaines propriétés physiques [26]. Les composés organiques qui montrent des propriétés inhibitrices contiennent des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, les électrons libres de ces atomes permettent la chimisorption qui dépend de [36] :

- La nature du métal.
- La structure moléculaire de l'inhibiteur.
- La nature chimique du groupe d'amorçage.
- La concentration en inhibiteur.

I.1.5.6.5. Mécanisme d'inhibition

Le mécanisme d'inhibition est très complexe, leur action est différente, et dépend de la nature du métal, du milieu et de la structure de l'inhibiteur [37]. Il existe quelques théories expliquant cette action.

I.1.5.6.5.1. Théorie d'adsorption

L'action inhibitrice des composés organiques est liée à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce film doit être formé par l'adsorption de substance organique polaire sur la surface du métal. Plusieurs corps s'adsorbent sur le métal suivant les différents isothermes d'adsorption de Langmuir [38-40] et de Freundlich [41,42].

Les molécules d'inhibiteurs de corrosion sont donneuses d'électrons. Ils s'adsorbent en formant une liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique. Le mode d'adsorption de l'inhibiteur dépend purement de sa structure [43,44].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption de liaisons faibles et la chimisorption.

I.1.5.6.5.2. Théorie de pellicule ou de film

Cette théorie basée sur le fait que l'inhibiteur tout d'abord s'adsorbe sur la surface du métal ensuite forme avec celui-ci une liaison chimique (en faisant intervenir les forces de VAN DER WAALS).

Les films formés confèrent une bonne protection seulement lorsqu'ils constituent des corps difficilement solubles. Si les corps formés sont solubles alors la corrosion s'accélère [45].

Les aminoalcools, dans le cas du fer, freinent la corrosion du fait qu'il forment des complexes très peu solubles de type $[\text{HORNH}_3] \text{FeCl}_3$ ou $[\text{HORNH}_3] \text{FeCl}_4$.

Mais dans le cas de cuivre, accélèrent la corrosion car les complexes formés comme $[\text{Cu}(\text{HORNH}_2)_4]^{2+}$ sont très solubles.

Cette théorie explique aussi le mécanisme d'action des silicates, des polyphosphates, des tuoephyrs, tuoalchools et des tuoamines, qui forment avec le fer des complexes très solubles.

I.1.5.6.6. Exemples d'inhibiteurs de corrosion

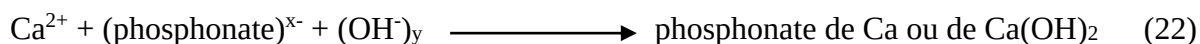
Différentes familles de composés organiques ont été utilisées comme inhibiteurs de corrosion

I.1.5.6.6.1. Phosphonates

Bien que l'utilisation des phosphonates reste constante depuis un certain nombre donné, les phosphonates sont des composés dont la mise au point est toujours d'actualité. Ils présentent beaucoup d'avantages notés par rapport aux polyphosphates [32]: ils agissent comme séquestrants et comme inhibiteurs de corrosion. De plus, ils sont sensible à l'hydrolyse: la liaison P-P est remplacée par une liaison C-P. Les phosphonates utilisés à l'origine contenaient l'azote dans leur molécule (par exemple l'acide nitrilotris méthylène phosphonique) dont l'inconvénient était une certaine instabilité en présence du chlore [32]. Des molécules ne contenant pas d'azote ont été développées: 1-hydroxyéthylène diphosphonique (HEDP) par exemple.

De son côté B. Nowack [46] montre que les phosphonates contenant un ou plusieurs groupements C - PO (OH)₂, sont des agents complexants anthropogéniques. Ils ont beaucoup d'applications industrielles comme agents complexants et comme inhibiteurs de corrosion. Les phosphonates ont une interaction très forte avec les surfaces et les sections de ces surfaces, expliquant ainsi les réactions qui ont lieu à savoir: adsorption, dissolution des minerais, remobilisation de métaux, précipitation des phosphonates et inhibition de la précipitation des minerais.

En milieu corrosif, les phosphonates agissent avec les ions Ca²⁺ en formant du phosphonate de calcium, ce dernier précipite sur les sites cathodiques, en empêchant la formation de CaCO₃ à la surface de l'acier [32].



Par ailleurs, un phosphonate de fer se dépose sur les anodes



Ils sont agressifs vis-à-vis du cuivre et il est nécessaire de leur adjoindre un inhibiteur spécifique du cuivre. Comme tous les inhibiteurs anodiques, ces composés présentent le risque de favoriser la piqûration s'ils sont utilisés en quantité insuffisante [46].

L'ion phosphonate et ses dérivés organiques empêchent la piqûration de l'aluminium [47].

Les acides phosphoniques sont notés pour leur stabilité et leur capacité à former des complexes avec des cations métalliques. Ainsi, ils ont largement répondu à l'inhibition de la corrosion [48].

I.1.5.6.6.2. Composés organiques azotés, oxygénés et soufrés

L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion dépend de la structure électronique du groupe fonctionnel et des caractéristiques géométriques de la molécule [4].

Les amines sont utilisées comme inhibiteur de corrosion du fer dans les milieux acides et comme inhibiteur volatils. Il a été démontré que l'efficacité inhibitrice des amines aliphatiques augmente avec le nombre d'atome de carbone pour atteindre une limite, ensuite chute. Le benzotriazole est très efficace pour l'inhibition de cuivre et ses alliages dans les milieux neutres et acides.

Le sulfoxyde de dibenzyle (DBSO) est un très bon inhibiteur de corrosion du fer et des aciers dans les milieux acides. Le DBSO est réduit en sulfide qui s'adsorbe sur le métal sous forme d'un film qui freine la corrosion.

I.1.5.6.6.3. Bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des produits de formule générale $R_2C = NR$, résultant de condensation d'une amine et d'une cétone ou d'un aldéhyde. Ce sont des inhibiteurs organiques bien connus [49]. Du fait de la présence de groupement $C=N$, le nuage électronique sur l'anneau aromatique, des atomes électro-négatifs d'azotes, d'oxygènes et de soufres dans la molécule, les bases de Schiff sont de meilleurs inhibiteurs de corrosion [49].

Kaan C. Emregül et coll. [50] ont étudié l'effet de trois composés bases de Schiff notamment, (E)-2-(1-(2-(2-hydroxyethylamino) ethylimino) ethyl) phenol (I), 2,2'-(1E .1'E)-1,1' -(2,2'- azanediylobis(ethane-2,1-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(ethan-1-yl-1-ylidene)diphenol(II) et 2,2' -((2E .12 E)-3,6,9,12-tetraazatetradeca-2, 12-diene-2,13- le diyl)diphenol(III) sur le comportement électrochimique d'un acier en milieu acide. Les efficacités d'inhibition de ces composés obtenues par l'utilisation de différentes méthodes électrochimiques (polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance (EIS)) sont en bon accord. Les résultats obtenus montrent que le composé III était le meilleur inhibiteur avec une efficacité moyenne de 93 % à une concentration de 10^{-2} M. Les études ont montré que les trois composés agissent comme inhibiteurs mixtes et le processus d'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Toutes les recherches [51-53] indiquent l'efficacité inhibitrice des différents composés bases de Schiff sur le comportement électrochimique d'un acier dans les milieux acides.

I.2. La corrosion des aciers dans le béton armé

I.2.1. Introduction

Les ouvrages en génie civil sont généralement en béton armé ou en acier non allié. Ils sont soumis aux actions physiques ou chimiques des milieux environnements aux tels que l'atmosphère, l'eau ou les sels. Ainsi leur tenue dans le temps dépend fortement de leurs résistances aux actions de leur environnement qui est très difficile à maîtriser.

La corrosion des aciers dans le béton armé est une des principales pathologies du génie civil. Les coûts occasionnés par ce mécanisme d'altération s'élèvent à plusieurs dizaines de milliards d'euros par an. Principalement observé dans les structures marines et les installations d'industrie chimique, la corrosion est également très présente dans le secteur des routes, ponts et structures de stationnement [54,55].

Les aspects visibles de la corrosion sont une fissuration ou des éclatements du béton, souvent accompagnés de traces de rouille. La corrosion provoque une réduction de la section d'acier, une perte d'adhérence entre le béton et l'acier et par suite une diminution de la capacité portante des ouvrages (figure (I.10)).



Figure (I.10): Exemple de dégradation du béton.

I.2.2. Notions sur le béton

I.2.2.1. Définition

Le béton est un composite hétérogène qui résulte du mélange intime du ciment (liant hydraulique), de granulats, de sable, d'eau et éventuellement d'adjuvants [25]. C'est le matériau de construction le plus utilisé au monde, que ce soit en bâtiment ou en travaux publics.

Le dosage des différents constituants du béton dépend du type de matériau recherché, déterminé par ses utilisations. En effet, ses propriétés physiques et mécaniques dépendent de sa composition et de facteurs extérieurs, tel que la température.

I.2.2.2. Constituants du béton**I.2.2.2.1. Ciment**

Les ciments usuels sont aussi appelés liants hydrauliques car ils ont la propriété de s'hydrater en présence d'eau. Les composés actifs du ciment sont des silicates tricalciques (3CaO , SiO_2), dicalciques (2CaO , SiO_2) et des aluminates tricalciques (3CaO , Al_2O_3) [25].

La teneur en ciment dépend de la résistance souhaitée des bétons de remplissage, peu sollicités, le dosage est de 150 kg/m^3 . Pour toutes les pièces constituant la structure des bâtiments, en béton armé ou précontraints, le béton contient généralement 350 kg/m^3 de ciment. Pour les mortiers, mélanges de sable, de ciment et d'eau, la teneur atteint en moyenne 450 kg/m^3 . Enfin, les coulis, utilisés en injection dans des forages, ne comprennent que du ciment et de l'eau. Ils servent à boucher les microfissures et les fractures d'un terrain, par exemple autour d'un barrage avant son édification.

I.2.2.2.2. Granulats

Les granulats utilisés sont des graviers issus de carrières, blocs de roche concassés et broyés, ou des granulats roulés, extraits du lit des rivières. La taille des granulats varie en fonction de celle du coffrage, de la densité d'acier pour les éléments en béton armé et du type de béton recherché [25].

I.2.2.2.3. Eau

L'eau doit être propre; c'est généralement de l'eau potable. Si elle contient des chlorures, une réaction chimique a lieu et modifie la prise du ciment. Le béton perd alors ses qualités de résistance [25,17].

I.2.2.2.4. Adjuvants

Les adjuvants sont des produits chimiques solubles dans l'eau incorporés au béton frais en faibles quantités.

L'adjuvant, qui est un composé chimique organique (plastifiants réducteurs, fluidifiants, entraîneurs d'air) ou inorganique (accélérateurs de prise et de durcissement), permet de modifier la rhéologie des bétons avec des teneurs en eau nettement inférieures aux bétons non adjuvantés. En plus, il permet d'accélérer ou de retarder la prise [25,17].

I.2.3. Béton armé

Le béton armé est l'intime assemblage de barres d'acier et de béton afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction. Cet assemblage est rendu possible grâce à la dilatation comparable des deux matériaux.

I.2.4. Adhérence acier-béton

L'efficacité du béton armé est grandement influencée par la liaison entre le béton et les barres d'armatures. La charge externe est très rarement appliquée directement à l'armature, la charge est habituellement transmise par le béton vers l'acier.

L'importance relative de ces liens dépend surtout du type d'élément armé et de la nature des barres d'armatures. La capacité de l'ancrage peut également être influencée par différents paramètres comme l'épaisseur de recouvrement, la surface de l'armature, le fluage du béton, la température et la corrosion [56].

I.2.5. La corrosion dans le béton armé

La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène électrochimique. Comme toute réaction, une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système [57, 58].

La principale cause de dégradation des structures en béton armé est la corrosion des armatures. Elle provoque la réduction de section des aciers de renforcement ainsi qu'une perte d'adhérence entre les aciers tendus et le béton et se traduit par un éclatement du béton d'enrobage [59].

L'étude des mécanismes de corrosion dans le béton a attiré l'attention des chercheurs, ingénieurs et propriétaires d'ouvrage d'art depuis plusieurs années. Différents facteurs de dégradation des aciers ont été ciblés. La principale cause étant l'interaction avec l'environnement extérieur [55].

L'acier enrobé par la pâte de ciment hydraté bénéficie généralement d'une couche d'oxyde passif. Cette mince couche constituée de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, adhère fortement à la surface de l'acier et élimine tout contact que pourrait avoir l'acier avec l'oxygène et l'eau. Ce phénomène d'autoprotection de l'acier appelé passivation [60] disparaît cependant lorsque le béton entourant l'acier subit une réduction du pH. Un des mécanismes favorisant la corrosion des aciers d'armatures est la carbonatation de la pâte de ciment, qui réduit le pH de la solution interstitielle à des valeurs près de 9 alors que les valeurs habituelles sont de l'ordre de 13 [61]. La pénétration des ions chlorures ont deux effets dans les mécanismes de corrosion: en plus de détruire la couche passive superficielle, ils facilitent le transport des ions et en diminuent la résistivité de l'électrolyte (l'eau interstitielle du béton) [61].

I.2.6. L'eau interstitielle du béton

Les ciments utilisés pour les ouvrages de génie civil sont les portlands, dont la prise est due à la formation de silicate de calcium hydratés (CSH).

La réaction d'hydratation forme des constituants qui ne sont pas jointifs et laissent entre eux des vides plus ou moins petits. L'eau excédentaire, par rapport à la prise, remplit ces vides ou pores. La solution interstitielle dans les pores en équilibre chimique avec les divers constituants de la pâte de ciment à un pH est ainsi compris entre 12.5 et 13 [62,63], ce qui passive normalement les armatures du béton.

L'hydratation du ciment entraîne une modification de la composition de l'eau interstitielle en fonction du temps (figure (I.11)) [64].

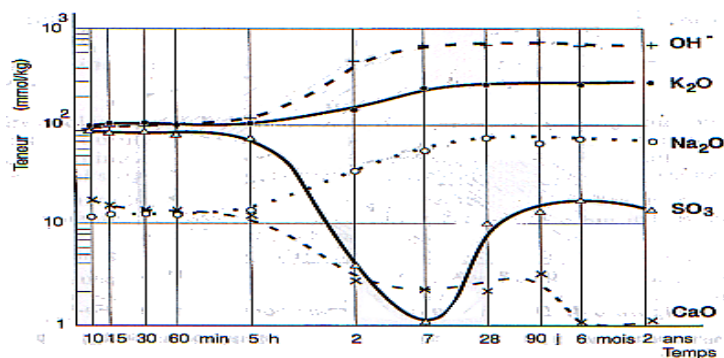


Figure (I.11): Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse d'une pâte de ciment en fonction du temps [64].

I.2.7. Eclatement du béton, corrosion des armatures

Les armatures se situent dans un pH supérieur à 12 (pH du ciment) [65], c'est-à-dire suffisant pour rendre le milieu passivant, mais les processus de chloration et de carbonatation diminuent l'alcalinité du ciment, réduit le pH de la solution interstitielle jusqu'à la valeur près de 9 [66], en progressant vers l'intérieur de l'ouvrage. Lorsque la qualité du béton est mauvaise (porosité importante), l'épaisseur d'enrobage est insuffisante ou qu'un réseau de fissuration permet à l'eau de circuler facilement, la corrosion des armatures est favorisée, d'autant plus en présence de chlorures. Cette corrosion a deux conséquences : le gonflement des armatures provoqué par l'expansion de la rouille et entraînant la dégradation de béton. Cependant la formation de certains composés chimiques a permis d'expliquer le gonflement résultant de la pénétration des ions sulfates. Ce gonflement entraînant des tensions au sein du béton, tensions engendrant de la fissuration. Cette fissuration du béton facilite le transport des agents agressifs jusqu'au niveau de l'acier et donc une augmentation de la vitesse de corrosion d'armature.

I.2.8. La cinétique de corrosion des armatures**I.2.8.1. Période d'incubation (t_1)**

Elle correspond à la phase pendant laquelle la carbonatation et/ou les chlorures pénètrent dans le béton et se termine lorsque l'armature est dépassivée (figure (I.12)). La durée de cette étape est déterminée par la modification de l'environnement de l'armature ; la pénétration des ions agressifs à travers les éventuelles fissures du matériau d'enrobage et leurs mécanismes d'action, conditionnent cet amorçage. D'autres facteurs comme les gradients de concentration qui assurent la diffusion des espèces agressives, ou la capacité de fixation des ions chlorures par les composés du ciment sont propres à cette période d'amorçage [67].

I.2.8.2. Période de propagation (t_2)

Elle correspond au développement de la corrosion (figure (I.12)). Les ions chlorures dépassivent l'acier (favorisent le phénomène de corrosion), la carbonatation du béton par le dioxyde de carbone de l'air auquel s'ajoute éventuellement l'acidification à la surface du métal par l'anhydride sulfurique et l'expansion par l'action de sulfates.

Un certain nombre de paramètres communs aux deux étapes influe sur la cinétique du phénomène. La perméabilité du béton et l'épaisseur d'enrobage ainsi que l'humidité relative et les effets thermiques, jouent un rôle important pris en compte par la réglementation [67].

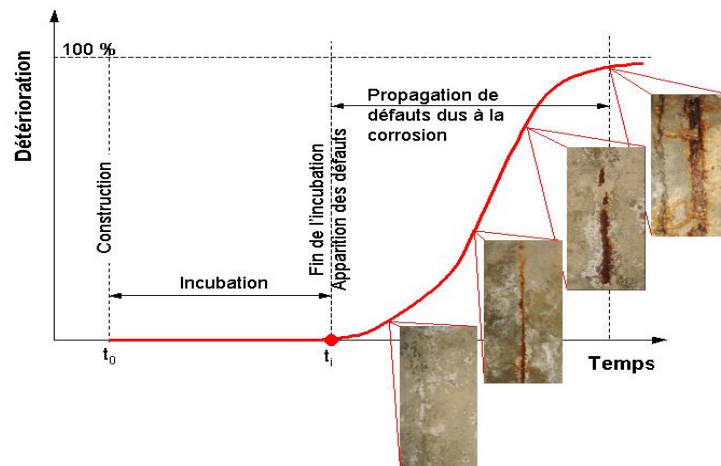


Figure (I.12): Schéma de la cinétique de corrosion des armatures dans le béton

En pratique, il doit être fait en sorte que la période d'amorçage soit la plus longue possible. Pour cela, il faut prévoir des épaisseurs d'enrobage suffisantes et choisir une formulation de béton permettant de diminuer sa perméabilité à l'eau et aux gaz.

I.2.9. Mécanisme de corrosion des aciers dans le béton

Les processus fondamentaux de la corrosion des aciers dans le béton sont illustrés sur la figure (I.13)

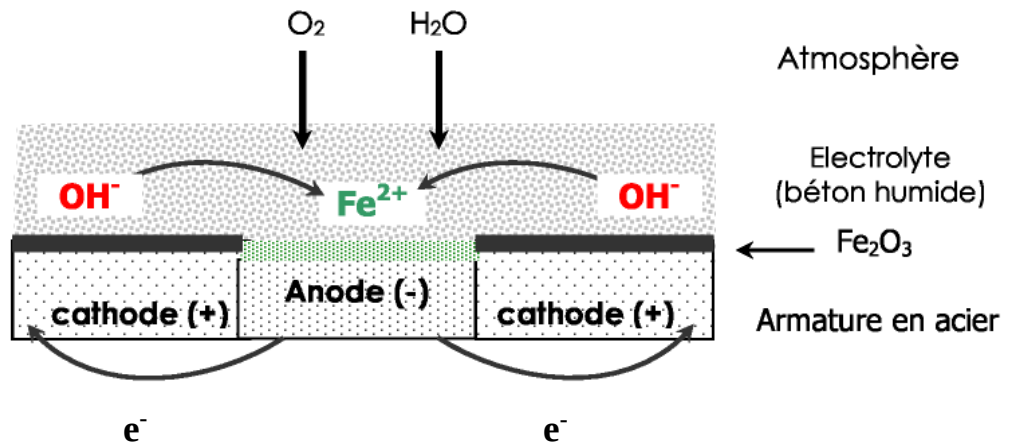


Figure (I.13): Représentation schématique des processus de base de la corrosion des aciers dans le béton.

L'oxygène, qui peut diffuser dans le béton via le réseau poreux, se dissout dans la solution interstitielle et finit par atteindre la surface de l'acier. Sur cette surface, dans la zone cathodique, l'oxygène est réduit en ion hydroxyle via la réaction électrochimique (2) ci dessus, réaction cathodique la plus fréquente associée à la corrosion des aciers dans le béton.

Cependant, dans le cas d'un béton carbonaté ayant un pH moins élevé (8-9), l'eau peut être réduite en dihydrogène selon la réaction (7)



Quelle que soit la réaction cathodique mis en jeu, la production d'ions hydroxyle fait augmenter le pH de la solution interstitielle au niveau de la zone cathodique. La réaction anodique correspondante est la dissolution de l'acier selon la réaction (5). Celle-ci entraîne une diminution de la section de l'acier qui finit par se rompre. Les ions Fe^{2+} , produits intermédiaires de la corrosion, pouvant s'oxyder ensuite en Fe^{3+} sous certaines conditions, s'accumulent à la surface de l'acier ou sont dissous dans la solution interstitielle ou bien encore diffusent loin de l'armature en fonction des caractéristiques du milieu [68,69].

Dans la solution interstitielle du béton, normalement riche en oxygène et possédant un pH élevé, les ions Fe^{2+} peuvent rester sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou être oxydés en ions Fe^{3+} , qui hydrolysés se trouvent alors sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formant ainsi un mince film passif à la surface de l'acier, ce qui va retarder la dissolution du fer. Dans ce cas, l'acier est bien protégé et il n'y aura pas de dommages détectables dus à la corrosion.

Sous certaines conditions, le film passif peut être détruit ou ne pas se former. C'est le cas du béton carbonaté dans lequel le pH de la solution interstitielle est descendu en dessous de 9 ou lorsqu'une quantité suffisante d'ions chlorures a pénétré dans le béton, saturé en eau, et atteint l'armature. De ce fait, la section de l'acier peut continuer de se réduire et la rupture de l'armature se produit. Ce processus, préjudiciable à la durée de vie d'un ouvrage, est favorisé lorsque le béton est saturé en eau car l'évacuation des ions Fe^{2+} de la surface de l'acier est facilitée. Ces ions peuvent alors migrer à la surface du béton et y former des rouilles mais ce type de dommages dû à la corrosion n'a pas d'impact significatif sur l'enrobage du béton.

Si la solution interstitielle est riche en oxygène et en espèces agressives et si l'enrobage du béton n'est pas assez humide, une partie des ions Fe^{2+} dissous peuvent alors s'oxyder et être transformés en oxydes ferriques hydratés ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui se déposent ensuite, avec des oxydes et hydroxydes ferreux, à l'interface acier-béton. Le volume des produits de corrosion étant de 2 à 6 fois supérieur à celui du métal, une contrainte d'expansion se crée à cette interface. Plus l'acier est corrodé, plus cette contrainte est importante, et lorsque celle-ci devient plus importante que la résistance à la traction de l'enrobage, des

fissures apparaissent. Ces fissures vont accélérer la pénétration des espèces agressives et de ce fait les processus de corrosion.

I.2.10. La dépasseivation des armatures

Une construction en béton est entourée soit par l'atmosphère, soit par l'eau, soit par un sol. Ces divers milieux peuvent contenir des corps qui sont agressifs vis-à-vis du béton. Ces corps sont soit gazeux, soit dissous dans l'eau. Ils sont donc fluides et pénètrent dans le béton à travers les pores et les fissures.

La pénétration de ces corps peut être due à divers mécanismes, capillarité, sous l'effet de gradient de pression, par diffusion, sous l'effet de gradient de concentration [70]. La dépasseivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents pouvant se présenter simultanément: le dioxyde de carbone CO_2 (carbonatation) et l'ion chlorure au niveau des armatures comme le montre la figure (I.14) [71].

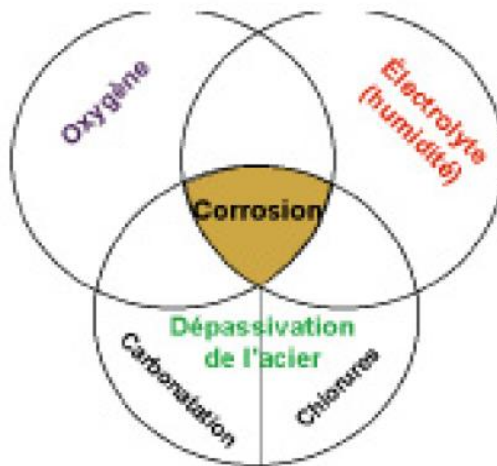


Figure (I.14) : Conditions de la corrosion d'armatures dans le béton

I.2.10.1. L'attaque des chlorures

La corrosion des armatures générée par les ions chlorures est la principale cause de dégradation des structures en béton armé [72,73].

Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en permettant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle [74-76]. La corrosion qui en résulte, sous forme de piqûres à la surface de l'acier, est une corrosion localisée. Les chlorures agissent aux zones anodiques, de surface bien plus petite que celle des zones cathodiques [77], et la vitesse de corrosion sur les zones

anodiques s'en trouve fortement augmentée [78]. Une fois la corrosion amorcée, il est bien plus difficile d'y remédier dans le cas de la carbonatation car le processus est autocatalytique.

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes, soit ils sont présents au moment du gâchage: utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés, soit ils proviennent de l'environnement (atmosphère marine, sel de déverglaçage, produits chimiques) et en diffusé dans le béton. Les chlorures existent sous deux formes dans le béton:

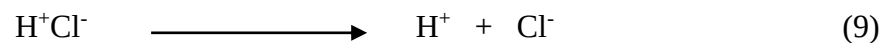
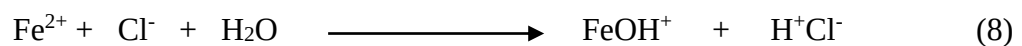
- Les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle.
- Les chlorures piégés ou liés qui sont combinés à des hydrates du ciment et à des agrégats, ou adsorbés physiquement sur les parois des pores.

Les ions chlorures qui pénètrent dans le béton peuvent réagir chimiquement avec l'aluminate tricalcique (C_3A en nomenclature des cimentiers) et former des monochloroaluminates hydratés ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$), relativement stables dans le béton.

La concentration en hydroxydes dans la solution interstitielle agit de façon significative sur la proportion des chlorures liés [79-81]: plus la concentration en hydroxydes est élevée, moins il y aura de chlorures dans la solution. Une élévation de température, quant à elle, diminue la capacité des chlorures à se lier. Typiquement, 40 à 50 % des chlorures totaux sont liés. Seuls les chlorures libres participent à la corrosion des armatures.

Les chlorures ayant atteint l'armature attaquent l'acier, initialement passivé, en certains points localisés. Le film passif est alors détruit localement et laisse apparaître des zones anodiques où l'acier est dissout. Le reste de la surface qui encore passivée correspond aux zones cathodiques. La surface des zones cathodiques étant bien plus importante que celle des zones anodiques, la dissolution de l'acier croît en profondeur plutôt qu'en surface de l'acier, formant ainsi des piqûres ou des cavernes [82,83]. Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe car la composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure [84].

Au sein de la piqûre, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau former de l'acide chlorhydrique.



Ces réactions acidifient la solution dans la piqure, abaissant fortement le pH entre 3,8 et 5 [68]. Les ions chlorures régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi autocatalysé.

Les ions hydroxyles de la phase interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux Fe^{2+} ayant diffusé hors de la piqure tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de la corrosion en absence de chlorure.

Tant que la solution à l'intérieur de la piqure est acide, la dissolution de l'acier reste active et les piqures croissent en profondeur.

La figure (I.15) présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers d'armatures dans le béton en présence de chlorures [85].

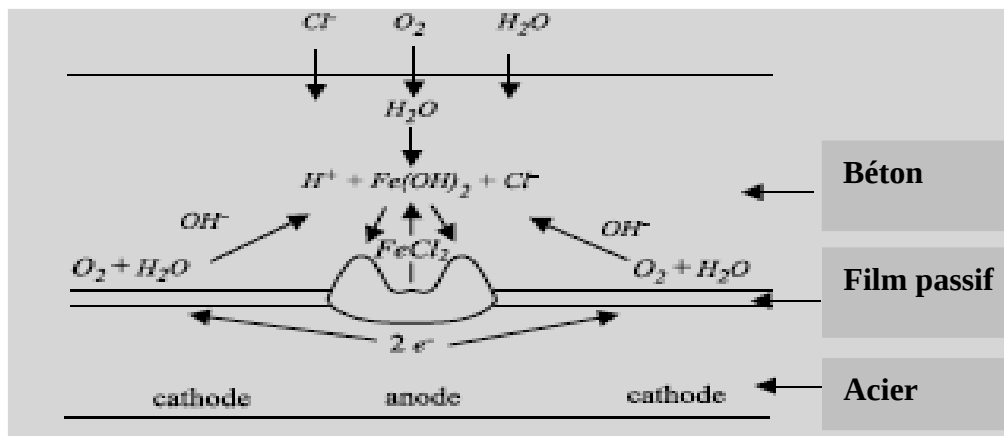


Figure (I.15) : Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures en présence de chlorures [85] .

Le rapport $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ est le paramètre le plus précis à tenir en compte en examinant le début de corrosion en béton armé [86,87]. Hausmann [88] et Gouda [89] étaient les premiers à identifier la valeur moyenne du rapport $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$, qui est autour de 0.6 dans les solutions simulant la solution des pores du béton.

I.2.10.2. La carbonatation

La carbonatation est un phénomène de vieillissement naturel qui concerne tous les bétons. Elle correspond à une transformation progressive d'essentiellement un des composés du béton durci. L'action du dioxyde de carbone contenu dans l'air et en présence d'humidité sur le béton se traduit par une consommation de chaux $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ et de CaO de la phase CSH du ciment hydraté. En fait, l'anhydride carbonique réagit avec les constituants du ciment pour former du carbonate de calcium selon la réaction suivante:



Cette consommation de chaux neutralise la solution interstitielle du béton, dont le pH peut alors descendre jusqu'à 9 [90]. Le film passif n'est plus stable, donc on observe une augmentation du processus de corrosion. Les études montrent que la vitesse de carbonatation s'accroît en fonction de la teneur en dioxyde de carbone, surtout lorsque les concentrations sont inférieures à 1% [91].

La progression de la carbonatation peut être ralentie en:

- Augmentant le dosage en ciment
- Diminuant le rapport eau/ciment
- En augmentant le temps de cure (traitement du béton au jeune âge pour éviter par exemple la dessiccation)

Le processus de corrosion provoque une expansion du volume par les produits de corrosion qui font éclater le béton.

I.2.11. Facteurs influents sur la corrosion

a) Influence de l'enrobage

L'épaisseur de l'enrobage en béton détermine le temps que vont mettre les espèces agressives pour arriver à l'armature. Parfois la durée de vie d'une structure peut être fortement améliorée en augmentant l'épaisseur de l'enrobage, barrière mécanique freinant, voire stoppant la pénétration d'espèces participant à la corrosion des armatures.

b) Influence de la composition du béton

Tout ce qui conditionne la solution interstitielle et la porosité du béton est un facteur pouvant affecter ou non la corrosion. Toutes modifications de la formulation d'un béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité ont généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion.

Le rapport eau/ciment (E/C) a une très grande influence sur la porosité du béton : plus il est important, plus la porosité du béton est grande, facilitant ainsi la pénétration des espèces agressives puis la corrosion de l'acier. L'influence du rapport (E/C) est bien plus importante que le type de liant utilisé.

Quant aux ajouts de minéraux, en faibles quantités, ce sont les cendres volantes et les fumées de silice qui ont généralement une influence bénéfique puisqu'elles produisent une très nette diminution de la perméabilité, du coefficient de diffusion et de la conductivité du béton.

L'augmentation de la compacité provoquée par l'ajout de minéraux, utilisés en quantité suffisante, peut de plus annuler largement les effets de la diminution du pH interne et de la moins grande quantité d'aluminate tricalcique (C_3A) qui découlent de l'utilisation de ces ajouts.

c) Influence de la résistivité du béton

La résistivité électrique affecte de manière significative la corrosion des armatures puisqu'il existe une relation entre la corrosivité et la résistivité du béton. La résistivité du béton est fonction de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité et de la teneur en sel ainsi que de la température [92].

La valeur de la résistivité du béton se situe le plus souvent entre 10^3 et $10^7 \Omega.cm$.

Tableau (I.1) : Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité [92].

Résistivité du béton ($K\Omega.cm$)	Probabilité de corrosion
<5	Corrosion quasi-certaine
5-12	Corrosion probable
>12	Corrosion improbable

d) Influence de l'oxygène

Dissous dans la solution interstitielle, l'oxygène est primordial dans la réaction cathodique du processus de corrosion des armatures dans le béton.

Plus la teneur en oxygène est importante, plus la vitesse de dissolution de l'acier augmente. Sans oxygène, l'armature en acier ne corrodera pas dans l'eau alcaline même en présence des ions chlorures [93].

e) Influence de l'humidité

L'effet du taux d'humidité ou degré de saturation en eau, dans le béton est important car la vitesse de corrosion dépend fortement de ce taux, celui-ci influençant directement la conductivité, la résistivité électrique et la diffusion de l'oxygène.

Pour des taux d'humidité inférieurs à 80 %, l'oxygène atteint facilement les aciers mais la faible conductivité du béton limite la vitesse de corrosion.

Plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais en contrepartie la diffusion de l'oxygène vers les armatures se fait de plus en plus difficilement.

L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion est de 70 % à 80 % [69].

La corrosion des aciers, dans le cas des structures ou des parties de structures immergées, ne constitue généralement pas un problème majeur puisque l'oxygène ne parvient que très difficilement à atteindre les armatures.

f) Influence des sulfates [94]

L'attaque sulfatique, comme l'attaque par les chlorures ne se produit que lors d'un apport suffisant en sulfates. Ces sulfates, sous forme liquide ou gazeuse, proviennent souvent de pollutions industrielles ou urbaines et représentent le risque majeur d'agression chimique pour le béton. Ils peuvent réagir avec certains composés du béton (notamment les aluminates), pour produire de l'ettringite secondaire, également appelée sel de Candlot ou trisulfoaluminate de calcium.

Les sources de sulfates peuvent aussi être internes

- Contamination des granulats par du plâtre
- Granulats gypseux
- Sulfures dans certains granulats

1. Mécanismes de base

Les sulfates peuvent détériorer le béton selon deux mécanismes physicochimiques:

- Expansion
- Perte des propriétés liantes des C-S-H

Les mécanismes de destruction sont fonction de la concentration et de la source des ions sulfates (le cation qui leur est associé) dans la solution d'eau externe ou dans la pâte de ciment.

- L'action des sulfates peut prendre la forme d'une expansion du béton suite à la formation de produits expansifs.

- Lorsque le béton se fissure, la perméabilité augmente et l'eau agressive peut pénétrer plus facilement, ce qui accélère le rythme de destruction.

- Ces expansions peuvent causer des dommages structuraux considérables

- L'action des sulfates peut aussi engendrer une perte de résistance et une perte de masse du béton en surface figure (I.16).
- Ces effets sont alors dus à l'altération des propriétés liantes de certains hydrates.



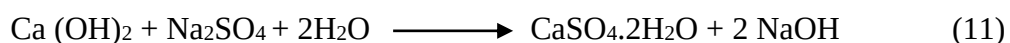
Figure (I.16): Béton détérioré par une attaque par les sulfates - Barrage Fort Peck sur la rivière Missouri au Montana [94].

2. Les deux types d'interactions chimiques

Les aluminates et la portlandite sont les deux produits les plus sensibles à l'attaque par les sulfates. Les dégradations peuvent survenir suite à la formation de produits expansifs.

Les expansions peuvent résulter de la formation d'ettringite secondaire (l'ettringite primaire n'étant pas expansive).

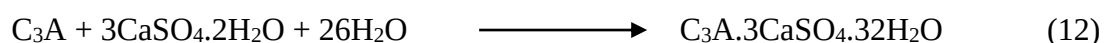
a) Formation de gypse secondaire (substitution ionique entre la portlandite et les sulfates). Dans le cas du sulfate de sodium:



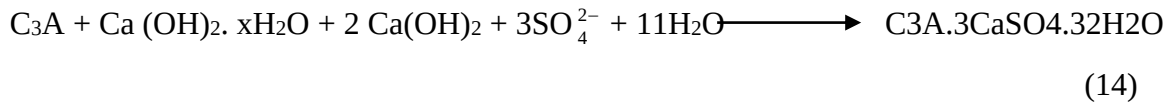
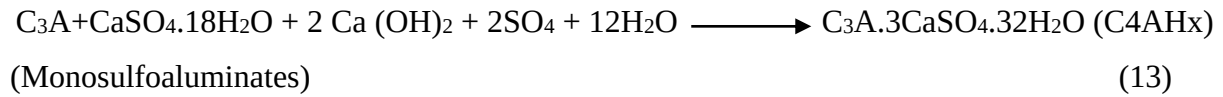
- NaOH : Alcalinité élevée.
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Produit expansif mais qui se forme uniquement dans les espaces internes de la pâte de ciment hydraté, Dans la majorité des cas, pas ou peu d'expansion.

b) Formation d'ettringite secondaire

- à partir du C_3A anhydre résiduel:



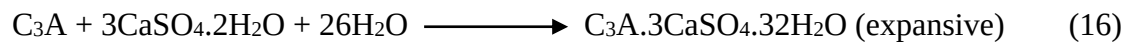
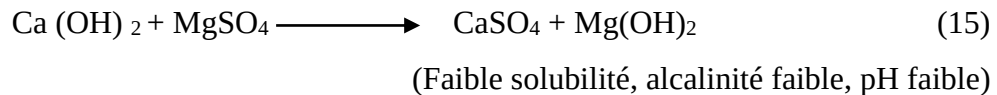
- à partir des aluminates hydratés:



- Dépendant de la composition de la solution interstitielle, (particulièrement de la concentration en portlandite), la cristallisation de l'ettringite secondaire peut être expansive.

- La précipitation rapide de l'ettringite conduit à la formation de cristaux très fins (ettringite non fibreuse de nature colloïdale) dont le volume molaire est de 3 à 8 fois supérieur (suivant qu'il s'agit du C_3A ou du C_4AH_{13}) au volume du solide initial.

- Le sulfate de magnésium est très agressif (double action)



- L'attaque par le sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou CaSO_4 dans les sols) est plus lente en raison de sa faible solubilité. Elle conduit à la formation d'ettringite expansive.
- L'attaque par le sulfate de sodium (très soluble) (Na_2SO_4) entraîne la formation d'ettringite secondaire expansive.
- Le sulfate de potassium (K_2SO_4) peut aussi être agressif. Le rythme d'attaque est similaire à celui du sulfate de sodium.
- La plupart des sulfates métalliques solubles ($\text{FeSO}_4, \dots$) peuvent être agressifs (notamment en présence de certaines bactéries).

3. Facteurs contrôlant la résistance aux sulfates du béton

- La résistance aux sulfates augmente avec la teneur en ciment. Les bétons avec un dosage en ciment plus élevé sont généralement plus compacts et ont une perméabilité plus faible qui ralentie la pénétration des sulfates et de l'ion qui leur est associé.
- Le taux de dégradation est proportionnel à la quantité de C_3A du ciment.

g) Influence des micro-organismes

Le béton peut être dégradé par des bactéries, des algues, des mousses. L'action de certaines bactéries est liée au cycle du soufre où S est alternativement organique et minéral. Elle entraîne érosion, formation de boues nauséabondes et expansion [4]. Elle s'observe dans les canalisations d'égouts transportant des eaux résiduaires.

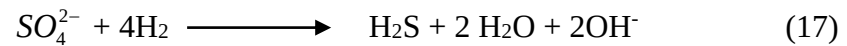
- La destruction peut survenir en raison de la production de certains acides (H_2S , H_2SO_4) ou suite à la formation de produits expansifs dans les sols ou dans le béton (soulèvement des dalles sur sol suite à la formation de gypse).

*Mécanismes de base [94]

Il existe deux principaux types de bactéries pouvant être à l'origine de la détérioration du béton.

- Milieu **anaérobique** : Desulfovibrio desulfuricans
- Milieu **aérobique** : Thiobacillus concretivorus

A) Bactérie sulfato-réductrice (Desulfovibrio desulfuricans) : Production de H_2S



(Minéral) (Gaz)

- L'**activité bactérienne** dans les effluents en milieu anaérobie produit des sulfures. Les sulfures sont ensuite transformés en hydrogène sulfuré (H_2S). Le H_2S est très toxique et cela sent mauvais.

- Action du H_2S sur le béton (acide faible)



Soluble (**Lixiviation**)



Soluble (**Lixiviation**)

B) Bactérie produisant des sulfates (Thiobacillus concretivorus)

- Oxydation du H_2S (activité bactérienne)



- Oxydation du S (au contact de l'atmosphère)



acide fort (**Lixiviation**)

I.2.12. Protection contre la corrosion des armatures dans le béton**I.2.12.1. Nettoyage des armatures**

Normalement, le nettoyage des armatures corrodées avant le coulage béton doit atteindre un degré tel que l'armature doit être exempte de toute corrosion. Si cette condition n'est pas remplie, il est possible que le processus de corrosion se poursuive après le coulage, surtout en cas de corrosion induite par les chlorures. Des précautions spéciales devraient être prises durant le nettoyage afin que celui-ci soit efficace. Un moyen d'en vérifier l'efficacité consiste à inspecter les armatures un jour après le nettoyage. Si le lendemain les armatures présentent des traces noires de produit de corrosion, c'est le signe qu'elles n'ont pas été suffisamment nettoyées. Le problème est dû à la production d'acides au cours du processus corrosif.

I.2.12.2. Traitement des fissures [95,96]

Quatre principales techniques sont employées :

- l'injection : on fait pénétrer dans les fissures un produit susceptible de créer une liaison mécanique et/ou une étanchéité entre les parties disjointes. Les produits d'injection sont choisis en fonction des dimensions des vides à combler et des objectifs à atteindre:
 - pour les vides importants (béton caverneux) ou certaines fissures, on utilise des liants hydrauliques en suspension dans l'eau (coulis).
 - pour les vides peu importants (fissures fines): résine souple ou dure selon qu'il s'agit de rétablir l'étanchéité ou le monolithisme.
- le calfeutrement : c'est un colmatage avec des produits souples pour rétablir une étanchéité des fissures à l'eau et à l'air, ou pour éviter des pénétrations de matières solides risquant de bloquer le mouvement de la fissure ou du joint.
- le pontage et la protection généralisée: il s'agit de recouvrir en surface des fissures actives ou non pour donner une étanchéité à la structure. Cette technique doit permettre si nécessaire la pose d'un revêtement de finition.
- la protection généralisée: ce traitement assure une ou plusieurs fonctions (esthétique, imperméabilisation totale ou complémentaire, étanchéité).

A noter que pour les fissures, il n'est pas toujours recommandé de procéder à des injections, le colmatage par un produit satisfaisant étant dans de nombreux cas satisfaisant.

I.2.12.3. Revêtements organiques

Les revêtements organiques constituent des écrans ou "protections passives" contre la corrosion en empêchant le liquide de toucher le solide métallique. Ainsi, aucune des réactions électrochimiques liées à la corrosion métallique ne peut se produire. Il s'agit principalement des peintures, vernis, bitumes, graisses, cires et huiles. Des revêtements polymères sont également utilisés pour la protection de la surface interne de canalisation. Ces protections sont efficaces tant qu'elles restent étanches et adhérentes.

I.2.12.4. Méthodes électrochimiques

La corrosion par le sel est le résultat d'une réaction électrochimique. L'introduction d'une anode externe pourrait éliminer ou ralentir la corrosion. Certaines des méthodes qui sont examinées se rapportent à la protection cathodique. Il y a entre autres la protection cathodique par courant imposé, la protection par anode sacrificielle et l'extraction électrochimique des ions chlorures (réalcalinisation et déchloruration).

I.2.12.4.1. Protection cathodique galvanique ou sacrificielle

Le principe de la protection cathodique est la création d'une pile électrique entre deux métaux de noblesse différente. L'anode utilisée dans le cas de la protection cathodique galvanique se caractérise par un potentiel supérieur à celui du métal constructif de l'armature. Si ces deux métaux sont raccordés l'un à l'autre par un circuit électrique, le métal le moins noble se sacrifiera au bénéfice de l'armature. En d'autres termes, le dispositif contraint l'armature à remplir la fonction de cathode. Il en résulte un ralentissement considérable de la réaction anodique enregistrée à la surface de l'acier et, partant, un arrêt de la progression de la corrosion qui affecte l'armature.

I.2.12.4.2. Protection cathodique par courant imposé

Elle concerne généralement des structures métalliques enterrées ou immergées, c'est-à-dire placées dans un électrolyte de grand volume. Mais cette protection s'applique aussi aux armatures de béton armé dans des constructions aériennes comme l'indique la figure (I.17).

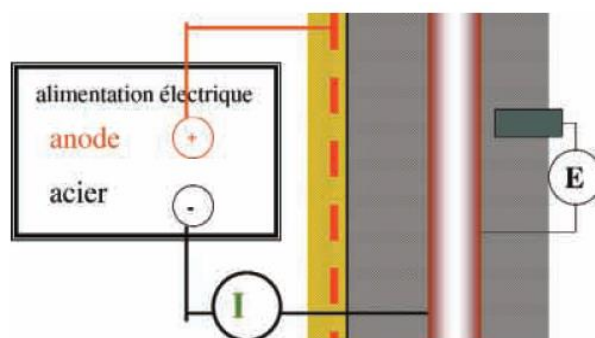


Figure (I.17): Principe de la protection cathodique des armatures dans le béton aérien.

I.2.12.4.3. Extraction des chlorures, réalcalinisation et protection cathodique [77,97]

Pour extraire les chlorures du béton, la polarisation électrique appliquée est assez forte pour que des ions dissous dans la solution interstitielle du béton puissent migrer. Les anions, tels que les chlorures, vont de l'armature vers l'anode qui est placée dans une pâte facilement détachable, à la surface du béton. Le courant induit par la polarisation est de l'ordre de quelques A/m^2 de surface d'armature, la durée du traitement est de quelques semaines.

Dans tous les cas, il convient de vérifier l'efficacité du traitement: il doit réduire la teneur en chlorures dans le béton. Cette extraction est beaucoup plus forte près du parement qu'au coeur du béton, mais c'est surtout la teneur en chlorure au voisinage des armatures qui doit demeurer inférieure à la valeur critique provoquant la corrosion.

Le traitement de réalcalinisation concerne le béton d'enrobage dégradé par la carbonatation (due au CO_2 du milieu environnant). Son but est de redonner au béton la valeur de son pH à l'état sain.

Quant à la protection cathodique, son but est de permettre la formation d'une couche passivante d'une épaisseur inférieure au millimètre et placée sur l'armature. Il s'agit donc d'une protection permanente et non pas d'un traitement temporaire. Ce traitement suppose donc une demande en courant électrique beaucoup plus faible que dans les traitements d'extraction des chlorures ou de réalcalinisation. Cette polarisation doit s'appliquer de façon permanente. Le courant est de l'ordre de $0,01 A/m^2$.

I.2.12.4.4. Extraction des chlorures, déchloruration [98]

Le traitement de déchloruration a pour objet d'extraire les ions chlorures du béton. A la cathode et à l'anode, les réactions sont identiques à celles de la réalcalinisation (à l'anode, il y a en plus un dégagement de chlore). Au sein du béton, il y a migration d'ions : Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Les ions chlorures sont récupérés dans la couche externe, puis éliminés. Toutefois, si la

pénétration est trop élevée et dépasse les armatures de peau, la migration des chlorures ne se fera pas correctement.

Ces deux traitements (réalcalinisation et déchloruration) ont pour objet de remettre à l'état initial de béton, et doivent de préférence être complétés par des mesures additionnelles de protection.

I.2.12.5. Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des composés organiques empêchant la corrosion s'est développée. Un certain nombre de produits commerciaux sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de la corrosion des aciers d'armatures [90].

Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton peuvent être inorganiques ou/et organiques. Les mécanismes d'inhibition de ces substances ne sont toujours pas très clairs. Certains composés inorganiques agissent en tant qu'inhibiteurs anodiques, en formant un film d'oxyde sur la surface de l'acier, tandis que d'autres composés empêchent la corrosion par adsorption [90].

Il y a beaucoup de systèmes anti-corrosion disponibles dans le commerce: enduits d'armatures, mélanges concrets et les enduits appliqués à la surface du béton.

Différentes familles d'inhibiteurs ont été utilisées dans la protection des armatures.

I.2.12.5.1. Inhibiteurs à base d'aminoalcools

Des recherches de laboratoire [99,100] sont effectuées afin d'étudier le comportement électrochimique d'un acier de construction dans le béton armé en présence d'inhibiteurs à base d'aminoalcools. Ces inhibiteurs sont, soit additionnés au mélange de béton initial (des inhibiteurs préventifs), soit appliqués sur les couvertures du béton (des inhibiteurs curatifs ou de migration). Ces derniers sont ajoutés à la solution d'étude en présence de 2 g/l de chlorure de sodium avec des concentrations de 4 % (v/v). La polarisation potentiodynamique montre une diminution des courants anodiques de l'acier immergé dans une solution contaminée avec les ions chlorures en présence de l'inhibiteur à base d'aminoalcool d'environ quatre grandeurs des courants obtenus en absence de ce composé et le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus positives. Ceci explique l'adsorption de ce composé sur la surface de cet acier.

L'inhibiteur préventif à base d'alcool aminé agit comme inhibiteur de corrosion anodique, s'adsorbe bien sur les emplacements actifs de l'acier et forme ainsi un film

protecteur stable. Les résultats de la spectroscopie d'impédance et de l'analyse de surface par la diffraction de rayon-X, montrent que cette couche protectrice, est une couche isolante.

L'inhibiteur curatif est efficace même dans le cas où l'acier existe à l'état actif. La littérature [101] suggère également que quelques inhibiteurs organiques s'adsorbent mieux sur le fer dans l'état actif que dans l'état passif.

Ils ont montré que les deux inhibiteurs étudiés possèdent des taux d'inhibition élevés et que leur efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion.

Les éthanolamines, les diméthyléthanolamine et triéthanolamine sont des inhibiteurs cathodiques efficaces pour la lutte contre la corrosion des aciers dans le béton [102].

Le N.N.diméthylethanolamine (DMEA) est un inhibiteur commercial employé pour protéger l'acier de construction dans le béton armé. Par spectroscopie de photoélectron de rayon-X J. M. Gaidis a montré que le DMEA est adsorbé sur la surface de l'acier à une épaisseur de l'ordre de 0.75 à 0.9 nm et que l'adsorption est efficace à des concentrations en DMEA élevées (> 2 M) [102].

Trois composés organiques commerciaux (esters aminés, aminoalcools, alcanolamines) ont été ajoutés au mélange du béton afin de voir leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone dans le béton. Les mesures électrochimiques par polarisation potentiodynamique ont montré que ces composés diminuent le taux de corrosion de l'acier et retardent la possibilité de pénétration des ions chlorures par formation de complexes [103].

I.2.12.5.2. Monofluorophosphate de sodium (MFP)

Par voie électrochimique et spectroscopique T. Chaussadent et coll. [104], M.M. Page et coll. [105] ont étudié l'efficacité inhibitrice du monofluorophosphate de sodium (MFP) vis-à-vis de la corrosion d'acier d'armature dans le béton. Ils ont montré que le MFP réagit avec les ions Ca^{2+} provenant de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (à $\text{pH} = 13.2$) conduisant à la formation de fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{POH}_4)_3\text{F}$ qui s'oppose à la pénétration de la solution aqueuse contenant du MFP dans l'armature. Par contre dans un béton carbonaté, le MFP peut pénétrer car il ne réagit pas avec le CaCO_3 (carbonate de calcium). Les études électrochimiques ont prouvé que le MFP peut atteindre une profondeur de 40 mm.

En milieu chloruré, le monofluorophosphate est un inhibiteur efficace et stabilise la couche passive à des concentrations moyennes ou élevées (de 0.02 à 0.5 M), alors qu'à des concentrations très élevées il agit en dépassivant le métal par effet d'élimination du dioxygène

dissous. Ce composé agit comme inhibiteur anodique en stabilisant les couches d'oxydes, donc améliorant ainsi la protection des aciers dans le béton.

C. Alonso et coll. [106] découvrent que le monofluorophosphate est employé comme inhibiteur de corrosion pour réduire d'une manière significative le taux de corrosion des armatures dans le béton carbonaté. Le mécanisme de leur action s'explique par formation de phosphates, de couches anodiques passivantes de Fe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organo-minéral possédant une phase organique (d'amines et 2-amino-éthanol) et une phase minérale (phosphate) (P3) a été évaluée dans deux milieux différents par voie électrochimique [107] et caractérisé par microscope à balayage électronique (MEB) ainsi que par des analyses par rayon X (diffraction des rayons X, fluorescence X, microanalyse et dispersion d'énergie couplée au MEB). Ces derniers ont permis de caractériser la nature des dépôts formés. Deux solutions représentatives des différents milieux, riches en sels, pouvant être responsables de la corrosion des armatures métalliques dans le cas particulier de la pierre ont été mises au point: le milieu 1 enrichi en calcium à $\text{pH} = 8.5$ et le milieu 2 enrichi en calcium et en sulfate à $\text{pH} = 7.7$. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'inhibiteur augmente le pH des solutions et diminue la teneur en ions calcium de la solution. Les examens et analyses de la surface des échantillons immergés dans le milieu 1, où la phase minérale est encore active, ont montré le rôle important que jouent les phosphates sur la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Les phosphates forment une couche de conversion par formation d'un composé insoluble entre les oxydes de fer et les phosphates. Les ions calcium, ayant précipité avec les phosphates, ont renforcé cette couche de passivation.

D'autres études ont montré que les ions PO_4^{3-} et principalement les ions HPO_4^{2-} s'adsorbent à la surface du fer [108]. Cette phase d'adsorption constitue la première étape de la passivation du fer. Puis le film croît en incorporant de nombreux ions phosphates. Elle permettrait de retarder l'oxydation du fer, alors que l'adsorption des ions OH^- favorise l'oxydation du fer [108]. L'adsorption des ions phosphates se produit sur les sites anodiques, dits « actifs ». Les phosphates agissent en fait comme inhibiteurs anodiques en diminuant la surface des sites anodiques [109]. L'adsorption des ions phosphates et la dissolution du fer permettrait la formation d'hydroxydes de fer [110] et de phosphates de fer et la constitution du film passif. En milieu neutre ou alcalin, le film passif est protecteur: les différents oxydes de fer à la surface du métal formeraient une matrice de structure cubique dans laquelle s'incorporent des phosphates de fer, $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [111,112].

Dans le milieu 2 [107], les phosphates ayant tous précipité avec le calcium de la solution, ils ne peuvent plus participer à l'inhibition.

Après 24 heures d'immersion en milieu aéré, une inhibition, probablement due à l'adsorption de la phase organique sur la surface du métal, a été constatée. Après 30 jours les échantillons sont recouverts d'oxydes, plus aucune inhibition n'est observée.

La présence de P3 dans les milieux d'étude a favorisé le développement bactérien, et ceci quel que soit le type de solution. P3 contient des phosphates utilisés dans le métabolisme bactérien, et des fonctions amines, sont utilisées comme source de donneur d'électrons. La concentration en phosphate et le pH influencent l'adhésion des bactéries *Thiobacillus thiooxidans* au soufre. Ce développement bactérien peut être à l'origine de la dégradation dans le temps de la fonction inhibitrice de P3. L'activité bactérienne peut influencer les vitesses de corrosion et l'efficacité à long terme de l'inhibiteur.

I.2.12.5.3. Nitrite de calcium et nitrate de calcium

Le nitrite de calcium est utilisé pour la lutte contre la corrosion des aciers d'armatures dans le béton [102]. Sa première utilisation a été faite au Japon, où il a été employé à des doses relativement petites pour relever le sel présent actuel en sable de mer utilisé dans la construction en béton armé. Il a été identifié comme inhibiteur anodique [102]. L'application de ce composé dans le béton mène à:

- (a) la protection de l'acier contre la corrosion en présence des ions chlorures.
- (b) l'amélioration de la qualité du béton et de la résistance à la pression.
- (d) l'abaissement du taux de corrosion.

Afin de voir l'efficacité inhibitrice du nitrite de calcium et du nitrate de calcium vis-à-vis de la corrosion des spécimens de béton, Omar S. Baghabra Al-Amoudi. [113] ont étudié par voie électrochimique leurs comportements à différentes concentrations et dans différents milieux contaminés en ions chlorures, SO_3^- , eau de mer; l'eau saumâtre; et les agrégats. Ils ont conclu que les deux produits sont généralement efficaces et retardent le taux de corrosion. Ils ont montré aussi que l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur dépend de la nature du composé et de l'environnement.

Le nitrite de calcium empêche la corrosion par l'interaction avec les ions ferreux pour former un film protecteur d'oxyde ferrique [114].

I.2.12.5.4. Acide benzoïque et ses dérivés

La spectroscopie d'impédance a été employée pour évaluer l'action inhibitrice de quelques composés organiques (acide benzoïque et ses dérivés: acide 2-amino benzoïque et acide N- phenyl-2-amino benzoïque et acides dicarboxyliques) vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton carbonaté. La carbonation du béton a été obtenue par la contamination des spécimens de béton sous atmosphère de CO₂ pendant 80 jours et à température ambiante [115].

Une bonne efficacité inhibitrice du nitrite de sodium et du nitrite de dicyclohexylammonium dans le béton chloruré et carbonaté a été démontrée. Les résultats obtenus montrent aussi que le benzoate et ses dérivés aminés et les dicarboxylates forment une couche passive durable sur la surface de l'acier. Ces composés organiques utilisés ont une importante inhibition en fonction du temps d'immersion [115].

Par voltampérométrie cyclique S. Zor et coll. [116] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux composés organiques: l'alkylbenzène (LAB) et le sulfate d'alkylbenzène (LABS) à différentes températures (303 à 338 K) en présence de 0.8 M de NaCl et à pH = 9 vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction. Ils ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la température. Ils ont constaté aussi que le composé LABS inhibe mieux que le LAB.

I.2.12.5.5. Base de Schiff

Trois imines bases de Schiff: le 2,4 dis (2-hydroxyphényl imino) pentane, le 1,2 diphényl 1,2 (2'-hydroxyphényl imino) ethane et le 1,3 diphényl 1,3 (2'-hydroxyphényl imino) propane ont synthétisées et caractérisées par différentes méthodes spectroscopiques d'analyses (RMN, IR, et UV-vis). L'étude de l'inhibition de la corrosion, d'un acier de construction F10 en solution basique chlorurée aérée de pH = 13.50 simulant le milieu interstitielle armature/béton, au moyen de ces trois imines bases de Schiff a montré que ces composés présentent des taux d'inhibition élevés soit en absence ou en présence de chlorure. Ces inhibiteurs agissent par adsorption chimique plutôt que par adsorption physique ou cette dernière ne met en jeu que des forces électrostatiques faibles [117].

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Introduction

Notre objectif est d'examiner le pouvoir inhibiteur de deux familles de composé organique vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction en milieu basique simulant l'eau interstitielle de béton en présence de chlorures et de sulfates.

Le métal étudié est un acier doux et le milieu environnant simulant l'eau interstitielle de béton, est un milieu alcalin. Ce milieu devient très corrosif s'il contient une quantité suffisante d'ions chlorures ou de sulfates.

La solution électrolytique est préparée presque avec la même composition chimique que celle de la phase liquide interstitielle d'un béton âgé de 7 jours [64]:

Hydroxyde de potassium (KOH) = 39 g/l et l'oxyde de calcium (CaO) = 0,128 g/l. Le pH de la solution simulant l'eau interstitielle du béton est de l'ordre de 13,5. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et en milieu aéré.

Les solutions de même composition que la première mais auxquelles on a ajoutée des différentes concentrations de chlorure de sodium et de sulfate de sodium (0 à 0.8 M) ont été utilisées pour l'examen de l'effet des ions agressifs Cl^- et SO_4^{2-} .

II.1.2. Matériau étudié

L'acier ordinaire F10 selon la nomination du fournisseur retenu dans notre étude est destiné à la construction et est utilisé comme armatures du béton. Sa composition en élément autre que le fer est donnée dans le tableau ci-dessous:

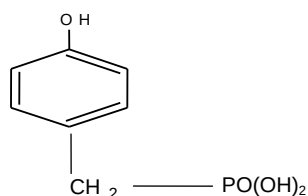
Tableau (II.1): Composition de l'acier de construction F10.

éléments	C	S	Mn	Si
%	0,1	0,07	0,07	0,15

II.1.3. Inhibiteurs étudiés:

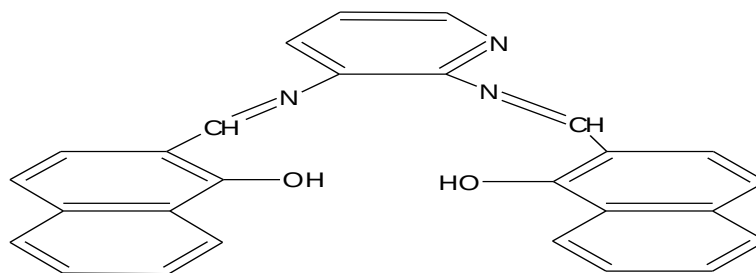
Dans notre étude nous avons utilisé deux familles d'inhibiteurs:

- Le composé phosphonique de structure:



4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol

le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol synthétisé et caractérisé par W.Vogt [118] et la base de Schiff de structure:



bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine

Le bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine élaborés par K. Ouari selon le mode opératoire décrit par Y.Sharma et coll. [119] et P. Gilli et coll. [120].

Les inhibiteurs sont utilisés avec des concentrations $10^{-6} \text{ M} \leq C_{\text{inhib}} \leq 10^{-3} \text{ M}$.

II.1.4. Mode opératoire

Notre étude est basée essentiellement sur le tracé des courbes de polarisation $e = f(i)$ et les droites de Tafel $e = a + b \log i$.

a) Dispositif expérimental

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental figure (II.1) constitué par un potentiostat– galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201, permettant de faire des mesures électrochimiques, assisté par un micro-ordinateur de type studioworks, relié à une interface adéquate, dotée d'un logiciel « voltamaster4 » permettant l'acquisition et le traitement des données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques.

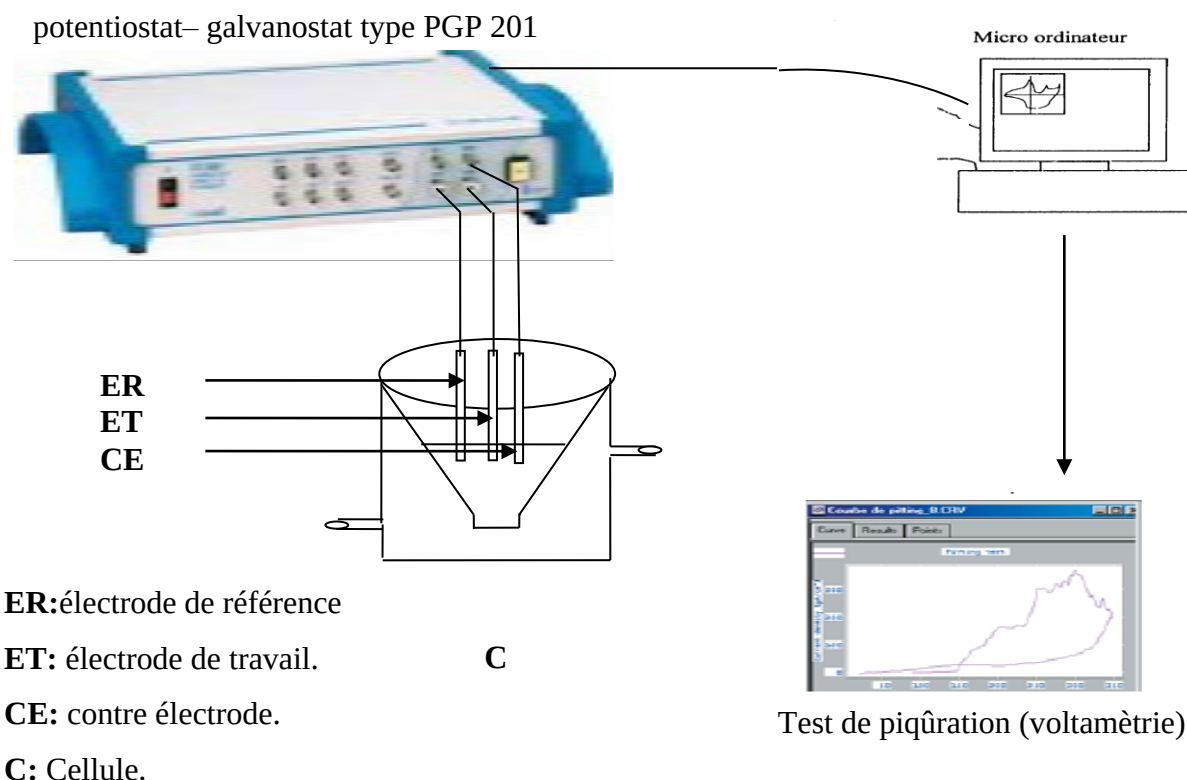


Figure (II.1) : Représentation schématique du montage voltampérométrique

b) Cellule de mesure et électrodes

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure en verre de forme cylindrique, de capacité 100 ml, thermostatée, munie d'un couvercle de simple rodage à cinq orifices permettant de déplacer en position fixe et reproductible nos éléments de travail qui sont :

- **Électrode de travail**

L'électrode de travail (acier doux F10) de forme cylindrique et est de 6 mm de diamètre.

- **Électrode de référence**

C'est une électrode de type Tacussel à mercure-oxyde mercurieux (Hg/HgO). Elle a un potentiel constant qui est de 140 mV/ENH

($e_{\text{Hg} / \text{HgO}} = e_{\text{ENH}} + 140 \text{ mV}$). Elle est placée le plus près possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique.

- **Contre électrode**

L'électrode auxiliaire appelée contre électrode est une électrode en platine de 1 cm² de surface. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique. Elle est placée en proximité de l'électrode de travail afin d'homogénéiser le champ électrique.

c) Préparation de la surface

La surface de l'acier est décapée initialement par un polissage chimique avec l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 mn. Après l'avoir rincée à l'eau distillée, un polissage mécanique de la surface de l'électrode avec du papier abrasif à différentes granulométries est effectué. On rince de nouveau l'électrode à l'eau distillée, puis nous procédons à un décapage avec la pâte d'alumine (Al₂O₃), puis on rince à l'eau distillée. L'électrode présente ainsi une surface très lisse permettant des résultats reproductibles.

d) Choix de la vitesse de balayage

L'état stationnaire étant lent à établir dans la plupart des cas, le tracé des courbes courant-tension est délicat. Pour cette raison, le choix de la vitesse de balayage peut être rigoureux. Après plusieurs essais et d'après la littérature, nous avons optés pour une vitesse de 10 mV/s. Cette dernière, nous permet une bonne reproductibilité des résultats.

e) Conditions de polarisation

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à (-1000 mV jusqu'à 0 mV) pour la partie cathodique et de (0 mV jusqu'à 1200 mV) pour la partie anodique par rapport à Hg/HgO. Le découpage des voltampérogrammes cycliques s'avère très utile pour nos essais pour illustrer les pics d'oxydation. Pour le tracé des courbes de Tafel le domaine de polarisation est limité de 180 mV/ (Hg/HgO) de part et d'autre du potentiel de corrosion.

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Introduction

Un certain nombre de techniques sont utilisées, tant pour étudier ou déterminer la corrosion des armatures dans le béton, que pour vérifier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Nous nous sommes intéressés aux techniques électrochimiques, principalement la

voltamétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel. Le tracé des courbes de polarisation $I = f(E)$ et $E = f(\log |i|)$ nous ont permis de déterminer et analyser tous les paramètres électrochimiques de corrosion de l'acier étudié dans les différents milieux.

II.2.2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode d'analyse potentiodynamique transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail une tension (potentiel) qui varie linéairement en fonction du temps avec une vitesse (v) appelée vitesse de balayage. Le potentiel appliqué à l'électrode est un signal triangulaire symétrique qui s'exprime par :

$$E = E_i \pm vt \quad (24)$$

où E_i : potentiel initial (volt)

v : vitesse de balayage (V/s)

t : temps (s)

Les grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique sont les courants et les potentiels des pics déterminés à partir des courbes de polarisation $i = f(E)$ appelées cyclovoltamogrammes. La détermination de la vitesse de corrosion est essentielle pour mieux comprendre le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques.

II.2.3. Détermination de la vitesse de corrosion [121]

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. Un modèle simple basé sur la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques permet de dériver cette équation. La réaction (24) implique le transfert des électrons entre les ions oxydes et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.

La densité de courant i est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique i_c :

$$i = i_a + i_c \quad (25)$$

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i , est proportionnelle à la vitesse de réaction V° ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$).

$$i = n F v = F (v_a - v_c) \quad (26)$$

n : nombre d'électrons échangés.

F : Faraday = 96500

v_a : vitesse d'oxydation

v_c : vitesse de réduction.

Les vitesses v_a et v_c sont respectivement proportionnelles aux concentrations de M et M^{n+} à la surface de l'électrode et elles suivent la loi d'Arrhenius.

$$v_a = \dot{K}_a C_{red,s} \exp \left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT} \right) \quad (27)$$

$$v_c = \dot{K}_c C_{ox,s} \exp \left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT} \right) \quad (28)$$

$\dot{K}_a$ et $\dot{K}_c$: sont des constantes.

$C_{ox,s}$: concentration de l'espèce qui s'oxyde.

$C_{red,s}$: concentration de l'espèce qui se réduit.

ΔG_a^* et ΔG_c^* les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

L'enthalpie libre d'activation dépend de la différence de potentiel à travers la double couche $\Delta\phi$. Les équations suivantes permettent d'exprimer les enthalpies libres d'activation:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha F \Delta\phi \quad (29)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* - (1-\alpha) F \Delta\phi \quad (30)$$

$\Delta G_{a,ch}^*$ et $\Delta G_{c,ch}^*$: représentent les enthalpies libres d'activation chimique.

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$).

Pour obtenir l'équation de Butler-Volmer, on rassemble les termes qui ne dépendent pas du potentiel dans les constantes $\dot{K}_a$ et $\dot{K}_c$

$$\dot{K}_a = \dot{K}_a \exp \left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT} \right) \quad (31)$$

$$\dot{K}_c = \dot{K}_c \exp \left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT} \right) \quad (32)$$

Avec (26) et ((27)-(28)), cela donne :

$$v = \dot{K}_a C_{red,s} \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \Delta\phi \right) - \dot{K}_c C_{ox,s} \exp \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \Delta\phi \right) \quad (33)$$

On mesure le potentiel de l'électrode de travail E par rapport à une électrode de référence, dont le potentiel est constant.

$$E = \Delta\phi + \text{constant} \quad (34)$$

En introduisant (34) dans (33), puis en rassemblant les termes constants dans K_a et K_c , on obtient :

$$v = K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{ox,s} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad (35)$$

On remplace l'équation (12) dans (3):

$$i = nF \left(K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{ox,s} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \right) \quad (36)$$

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles:

$$E = E_{rev}; \quad i = i_a + i_c = 0 \quad (37)$$

Par conséquent:

$$i_{a(ren)} = -i_{c(ren)} = i_0 \quad (38)$$

L'équation (38) définit la densité de courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. Cette nouvelle caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre.

Donc :

$$i_0 = nF K_a C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E_{rev}\right) = nF K_c C_{ox,b} \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_{rev}\right) \quad (39)$$

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces Ox et Red impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte la relation (36) devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (40)$$

$$\eta : \text{la surtension} \quad (\eta = E - E_{rev})$$

β_a et β_c : les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (41)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (42)$$

L'équation (17) définie pour un transfert de charge pur peut être appliquée à un phénomène mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution dit moteur de corrosion. On se ramène à une équation de la forme :

$$i = i_{\text{corr}} [\exp (\alpha n F (e - e_{\text{corr}}) / RT) - \exp (-\beta n F (e - e_{\text{corr}}) / RT)] \quad (43)$$

i_{corr} : courant de corrosion .

e_{corr} : potentiel de corrosion.

α : coefficients de transfert anodique du couple redox (M/M^{n+}).

β : coefficients de transfert cathodique du couple redox présent dans le système.

La détermination de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (43). Les lois de Tafel et de Stern et Geary sont établies dans ce but.

a/ Loi de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion (e_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques définies pour des systèmes gouvernés par le transfert de charge pur, pour des surtensions élevées $e \gg e_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $e \ll e_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les pentes de Tafel (β_a et β_c).

$\eta \gg 0$

$$i = i_{\text{corr}} \exp (\alpha n F (e - e_{\text{corr}}) / RT) \quad (44)$$

$$\ln i = \ln i_{\text{corr}} + \alpha n F (e - e_{\text{corr}}) / RT \quad (45)$$

On a alors:

$$e - e_{\text{corr}} = (\ln i - \ln i_{\text{corr}}) RT / \alpha n \quad (46)$$

La relation (28) montre une variation linéaire $\ln i = f(e)$, qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme:

$$\eta_a = a + \beta_a \log i \quad (47)$$

avec :

β_a : pente anodique de la droite de Tafel = $2,3 RT / \alpha n F$

$$\eta \ll 0 \quad i = i_{\text{corr}} \exp (-\beta n F (e - e_{\text{corr}}) / RT) \quad (48)$$

d'où:

$$\eta_c = b + \beta_c \log i \quad (49)$$

avec :

β_c : pente cathodique de la droite de Tafel = $-2,3 RT / \beta_n F$

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion « e_{corr} » où elles se coupent nous donnent le courant de corrosion « i_{corr} » figure (II.2).

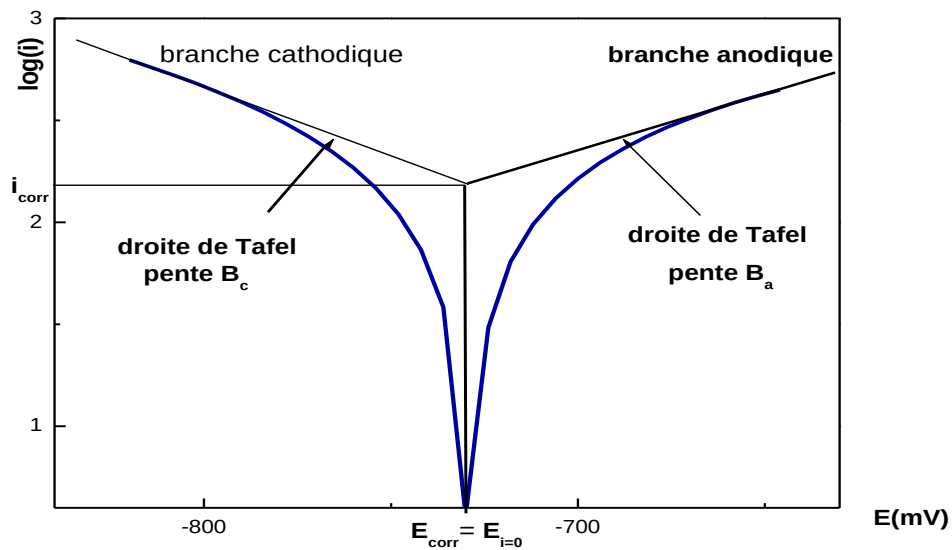


Figure (II.2): Courbe de Tafel

b / Loi de Stern et Geary

Cette relation est établie pour la mesure de la résistance de polarisation « R_p ».

La loi de Stern et Geary utilise une propriété particulière de la courbe $i = f(e)$ au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué est tel que :

$$e - e_{\text{corr}} = \Delta e \text{ qui tend vers zéro.}$$

Un développement limite au premier ordre de l'équation (43) aboutit à la relation de Stern et Geary.

$$i = i_{\text{corr}} \left[\frac{(e - e_{\text{corr}})}{\beta_a} - \frac{(e - e_{\text{corr}})}{\beta_c} \right] \quad (50)$$

$$\Delta i = i_{\text{corr}} \left[\frac{(1 + 2,3 \Delta e)}{\beta_a} - \frac{(1 + 2,3 \Delta e)}{\beta_c} \right] \quad (51)$$

$$\Delta e / \Delta i = 2,3 i_{\text{corr}} (1/\beta_a + 1/\beta_c) = 2,3 / \beta_a + (1/\beta_c) \cdot 1/i_{\text{corr}} \quad (52)$$

$\Delta e / \Delta i$: correspond à la résistance de polarisation (R_p)

donc:

$$R_p = (1/2,3 i_{\text{corr}}) \beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c) = \beta_a \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}} \quad (53)$$

L'expression (53) établit une relation de proportionnalité inverse cependant, la valeur de i_{corr} ne peut être déduite de la valeur de R_p que si la quantité $(\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c))$ est connue, c'est à dire si les valeurs des pentes de Tafel sont elles mêmes connues. Dans le cas contraire, on peut cependant remarquer que le rapport $(\beta_a \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c))$ est toujours centré autour d'une valeur moyenne de 10 mV avec des écarts extrêmes de ± 10 mV. Il sera donc toujours possible, à partir de la mesure de R_p de déterminer avec une bonne précision la valeur du courant de corrosion, on aura:

$$i_{\text{corr}} = \beta / R_p \quad (54)$$

En présence d'un inhibiteur de corrosion, le courant de corrosion i_{corr} est réduit à des valeurs suffisamment faibles et à partir de l'exploitation des droites de Tafel nous pouvons évaluer le taux d'inhibition de la corrosion, et ce suivant l'expression:

$$\tau_{\text{inh}} (\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (55)$$

avec :

$\tau_{\text{inh}} (\%)$: Le taux d'inhibition

i_{corr} : courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i'_{corr} : courant de corrosion en présence d'inhibiteur

II.2.4. Microscopie électronique à balayage MEB [122]

L'objectif de cette méthode est l'observation des modifications des surfaces de l'objet de forme quelconque afin de déterminer la morphologie cristalline.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur des interactions électrons-matière. La microscopie électronique offre une résolution limitée à environ un micromètre, de par la longueur d'onde de la lumière visible.

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope

cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé [117]. Cette méthode permet d'observer des irrégularités espacées, elle s'avère très utile pour contrôler des surfaces polies et très efficaces pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas.

III. Etude du comportement électrochimique de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé à pH = 13.5

III.1. Comportement électrochimique de l'acier F10 en absence d'inhibiteurs de corrosion

III.1.1. Influence des ions chlorures sur la tenue à la corrosion de l'acier F10

Les structures en béton armé sont soumises à une corrosion importante, causée principalement par les ions chlorures qui au delà d'une certaine concentration, entraînent la destruction de ces structures.

Il est montré expérimentalement [86] que la corrosion apparaît si la teneur en chlorures (Cl^-) dépasse un certain seuil. En effet, la corrosion est conséquente si le rapport des concentrations en chlorures et en ions hydroxydes dans le béton est supérieur ou égal à 0,6.

C'est pourquoi, on a étudié la corrosion d'un acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en absence et en présence de différentes concentrations en chlorure de sodium.

Les cyclovoltamogrammes obtenus figure (III.1) présentent un seul pic d'oxydation au potentiel, $E_{\text{pic}} = -0.7 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$, suivi d'une large zone de passivation. Le courant de pic d'oxydation dû à la transformation de l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) en hydroxyde ferrique (FeOOH) [31] devient plus intense au fur et à mesure que la concentration en ions chlorures augmente. Nous constatons aussi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

L'exploitation de ces courbes et les tracés des courbes de Tafel correspondantes figure (III.2), a permis la détermination des différents paramètres électrochimiques (le potentiel et le courant de pic de dissolution de fer, E_{pic} et i_{pic} , la vitesse de corrosion i_{corr} , la résistance de polarisation R_p et le taux de corrosion τ_{corr}), tableau (III.1).

Les courbes de polarisation tracées dans le domaine de $-1000 \text{ mV}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ à $1200 \text{ mV}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ figure (III.3) indiquent que le potentiel de piqûration ($E_{\text{piq}} = 0.765 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$) se déplace vers des valeurs moins positives et le domaine de passivité est plus réduit au fur et à mesure que la concentration des chlorures ajoutés dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton armé augmente.

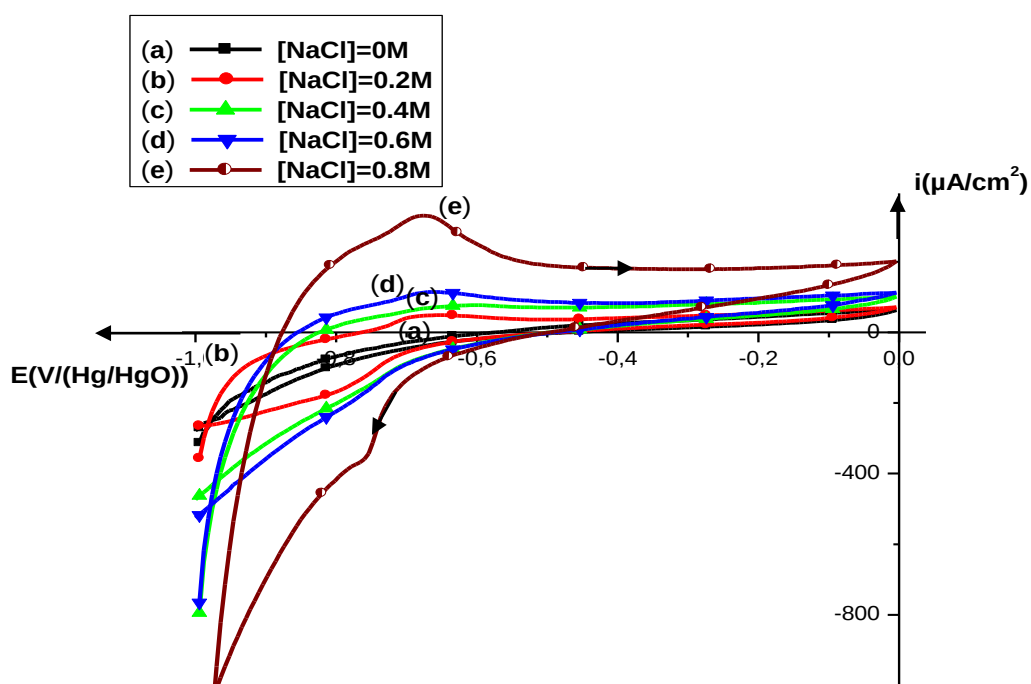


Figure (III.1): Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations d'ions chlorures.

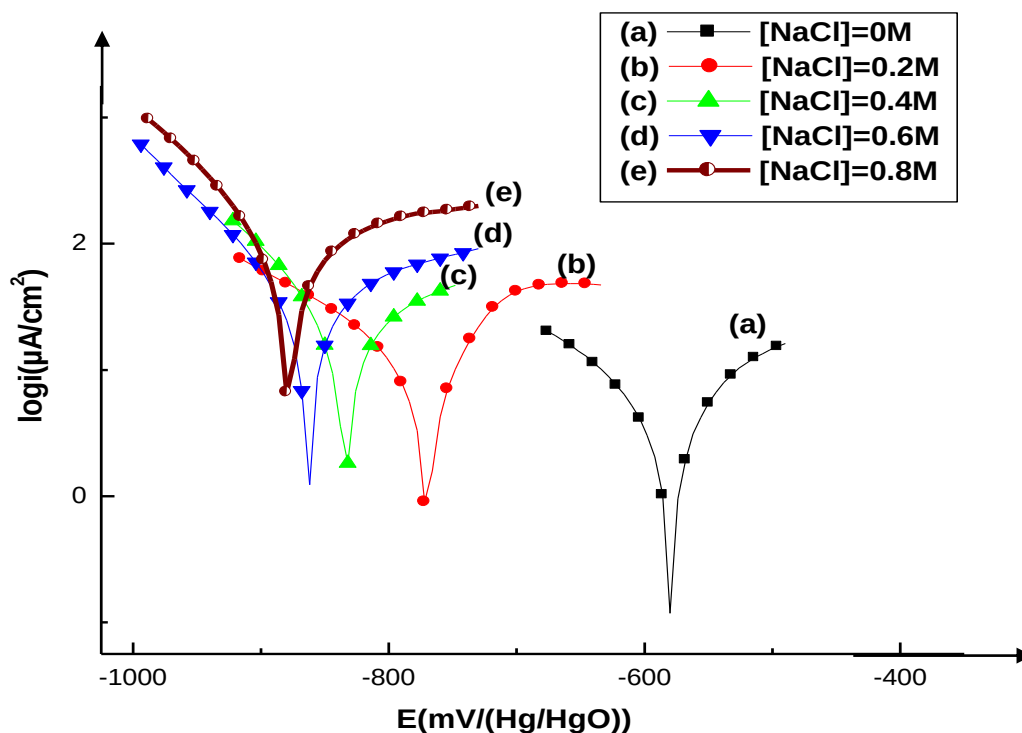


Figure (III.2): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations de NaCl.

Tableau (III.1): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence des ions chlorures.

[NaCl]M	E_{pic} (mV)	i_{pic} ($\mu A cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p (KOhm cm^2)	τ_{corr} ($\mu m/an$)
0	—	—	-585,07	13,1604	2,43	153,9
0.2	-684,6	50,4854	-722,8	14,0525	1,777	164,3
0.4	-670,8	70,380021	-832,0	21,2432	1,36	248,4
0.6	-670,3	117,6296	-861,2	31,6266	0,89197	369,9
0.8	-679,5	335,6044	-879,4	88,00	0,3699	1029

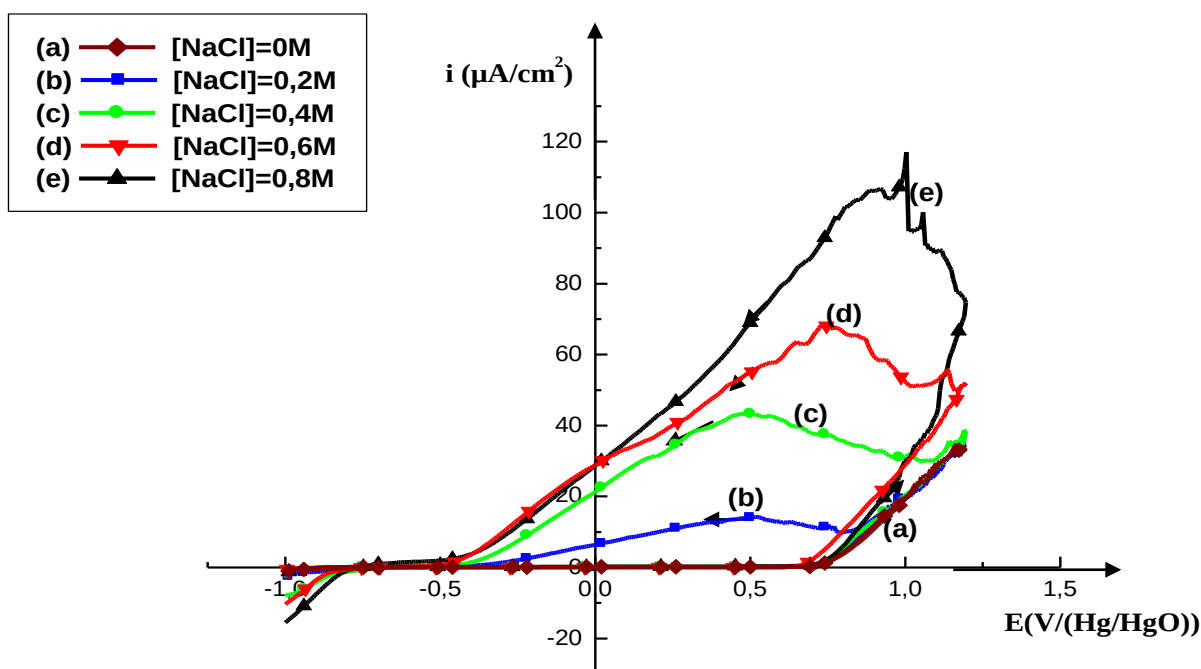


Figure (III.3): Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations de NaCl.

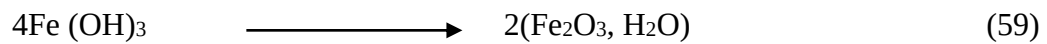
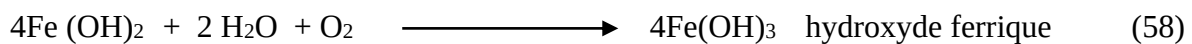
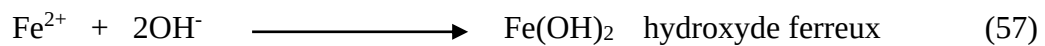
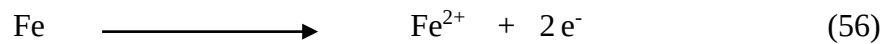
A partir du tableau (III.1) et la figure (III.3) on remarque:

- Une importante augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier F10 avec l'augmentation de la concentration en NaCl.
- Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs beaucoup plus négatives.
- Une piqûration de l'acier au potentiel de $E_{piq} = 0.765$ V/ (Hg/HgO)

- Un léger déplacement de potentiel du piqûration vers des valeurs plus négatives. Ce qui induit un faible rétrécissement de la zone de passivation.
- Un accroissement très net du courant de piqûration au fur et à mesure que la concentration en Cl^- augmente.
- La repassivation des piqûres est clairement illustrée en inversant le balayage des potentiels. Ce qui est l'indice d'une attaque sévère de cet acier par les ions chlorures.

On note clairement l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier de construction F10 avec l'augmentation d'ions chlorures dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton armé. Cette solution relie une zone anodique à une zone cathodique, le mécanisme de la corrosion se déroule selon les réactions suivantes [61]:

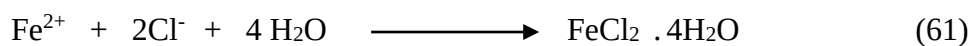
Réaction anodique:



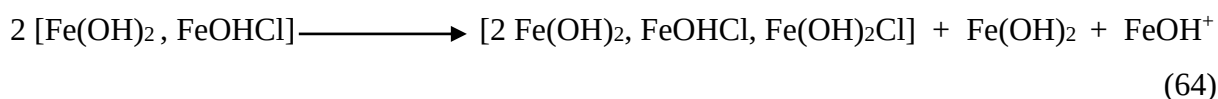
Réaction cathodique:



La première étape de la corrosion est la destruction de la couche passive. Les ions chlorures activent la surface de l'acier, il y a donc formation de l'anode. Les ions ferreux Fe^{2+} , passent en solution à l'anode (perte de section à l'anode) alors que des électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxydes. Les hydroxydes et les ions ferreux se déplaçant dans l'électrolyte, se combinent pour former de l'hydroxyde ferrique, qui se transforme par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier. Selon les réactions (60) et (61) le processus conduit à une diminution du pH et un recyclage des ions chlorures [85].



Lorsque la concentration en ions chlorures est inférieure à celle des ions hydroxydes, il y a formation d'hydroxyde ferreux stable par contre, lorsqu'elle est supérieure, l'hydroxyde formé est instable, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte, ($2\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$), qui se transforme en lépidocrocite (oxyde ferrique hydraté ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) contenant du chlore selon [30].



Ceci, explique les résultats observés: sur nos échantillons polarisés, un produit vert recouvre la surface de l'acier et se transforme en noir. Ces résultats sont confirmés par l'analyse de surface par microscope à balayage électronique (MEB). En effet la micrographie figure (III.4) représente une surface nette de l'acier de 6 mm bien poli mécaniquement. On peut observer les striés de polissage.

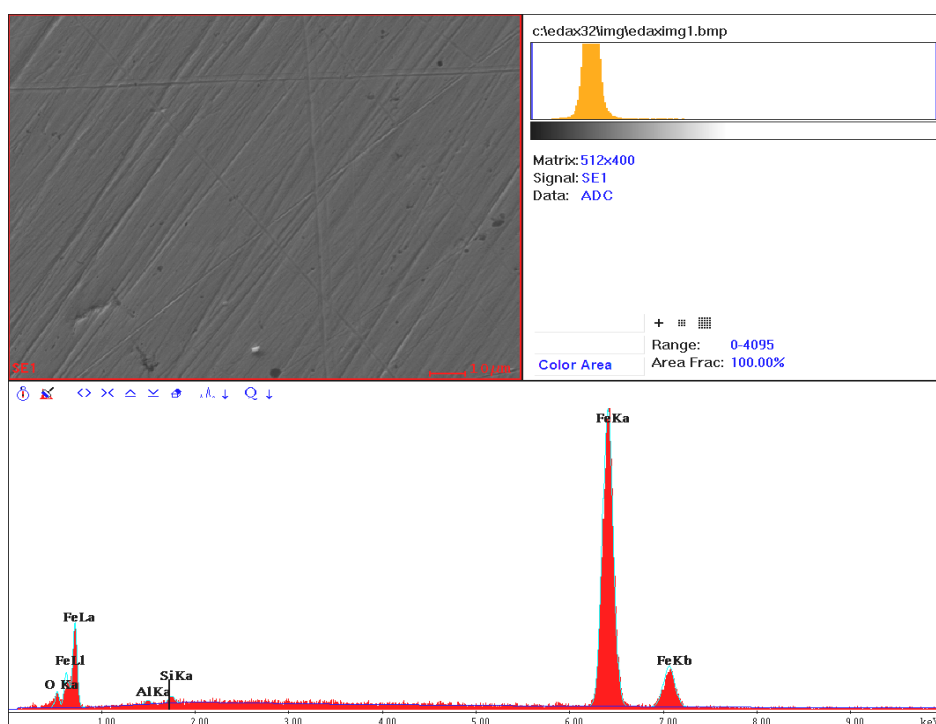


Figure (III.4): Micrographie de l'acier F10 et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.5) d'un acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M des ions chlorures donne l'aspect morphologique d'un produit de corrosion dont la germination et la croissance c'est effectuée de deux manières. On observe une surface grise avec un agrégat constitué de petites particules sphériques enchevêtrées d'ordre de grandeurs d'environ de 2 μm sur lequel on a constaté une germination sous forme de lamelles stratifiées. Le spectre EDX correspondant confirme l'existence de quatre pics de fer dont deux très importants et deux pics de chlorures si on le compare au spectre EDX figure (III.4), ce qui indique une formation probable de chlorures de fer comme produit de corrosion.

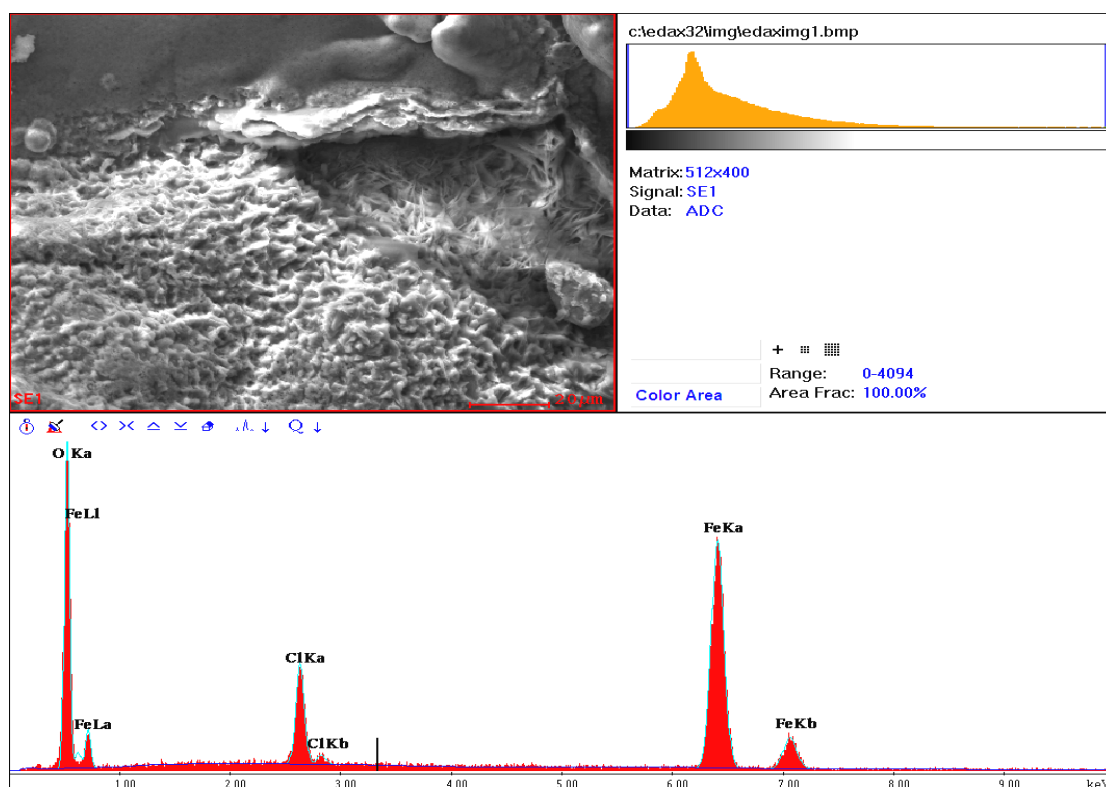


Figure (III.5): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl et son spectre EDX correspondant

III.1.2. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorures

Pour mieux visualiser l'effet des chlorures sur la vitesse de corrosion de l'acier étudié, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques à différents temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle de béton armé en présence de 0,8 M de NaCl, concentration relative au taux de corrosion le plus élevé. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'oxydation de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M de NaCl à différents temps d'immersion.

$t_{\text{imm}}(\text{jours})$	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}} (\text{mA cm}^{-2})$	$R_p(\text{Ohm cm}^2)$	$\tau_{\text{corr}}(\text{mm/an})$
initial	-879,4	0,088	287,30	1,029
8	-890,3	0,5591	55,05	6,530
16	-891,5	0,625	43,53	7,164
24	-909,7	0,7056	31,16	8,322
30	-980.2	0.9746	26.55	11.39

Il ressort que la vitesse et le taux de corrosion en présence de 0,8 M de NaCl augmentent en fonction du temps d'immersion, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives, la résistance de polarisation diminue. Ce qui explique la détérioration du film passif formé au premier temps d'immersion. La décroissance brusque de la valeur de résistance de polarisation à des valeurs très faibles, figure (III.6), confirme l'agressivité des ions chlorures en fonction de l'évaluation du temps d'immersion.

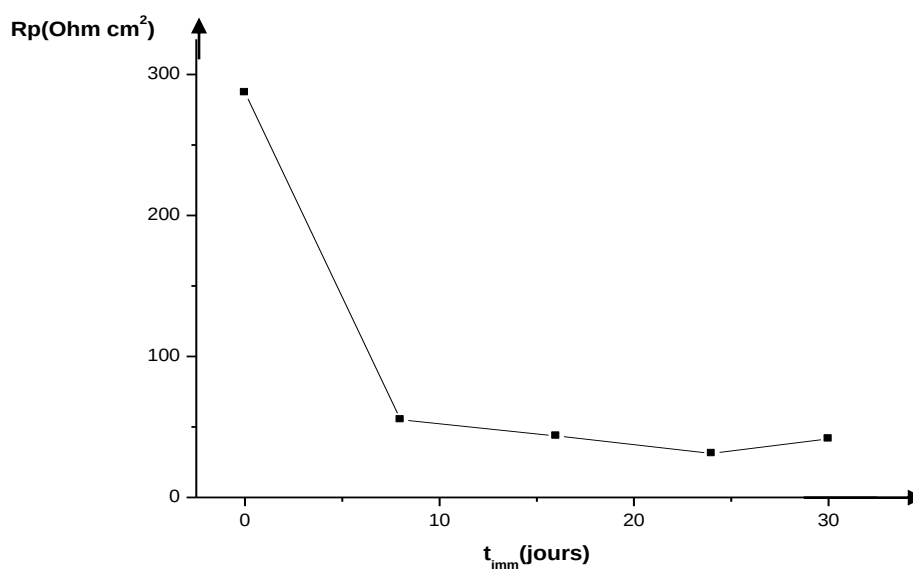


Figure (III.6): Evolution de la résistance de polarisation en fonction de temps d'immersion en présence de 0.8 M de NaCl.

Cette conclusion est vérifiée pour les différentes concentrations en chlorures choisis précédemment. L'évolution de la vitesse de corrosion en présence des différentes concentrations de chlorure de sodium (de 0.2 M à 0.8 M) en fonction du temps d'immersion tableau (III.3) et la figure (III.7), confirme une attaque plus importante surtout à $[\text{Cl}^-] \geq 0.6 \text{ M}$. Pour des concentrations plus faibles, on constate une faible évolution de i_{corr} pour des temps d'immersion supérieurs à une semaine.

Ces résultats permettent de prédire que la couche protectrice est plus stable dans ces conditions.

Tableau (III.3): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence d'ions chlorures à différents temps d'immersions.

$t_{\text{imm}}(\text{jours})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$			
	$[\text{Cl}^-] = 0.2 \text{ M}$	$[\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ M}$	$[\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ M}$	$[\text{Cl}^-] = 0.8 \text{ M}$
initial	14,05	21,24	31,63	88
8	44	129,8	317	559,1
16	53,2207	347	531,88	625
24	67,41	369	629,2	705,6
30	70,84	387,7	790,7	870,9

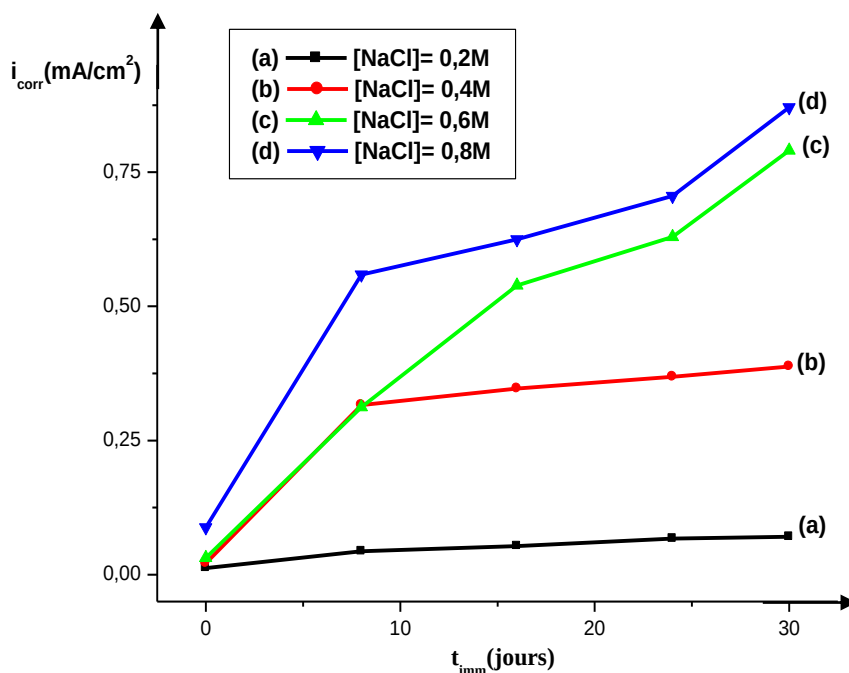


Figure (III.7): Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations en chlorure de sodium.

III.1.3. Influence des ions sulfates sur la tenue à la corrosion de l'acier F10

Pour une évaluation du comportement électrochimique de notre acier en présence d'ions sulfates, des différentes concentrations en Na_2SO_4 ont été ajoutées au milieu d'étude.

Les cyclovoltamogrammes obtenus figure (III.8) montrent que le courant du pic de corrosion, qui correspond à la dissolution du fer au potentiel égal à -0.7 V/ (Hg/HgO) , devient plus intense au fur et à mesure que la concentration en ions sulfates augmente.

L'exploitation de ces courbes et les tracés des courbes de Tafel correspondantes figure (III.9) a permis la détermination des différents paramètres électrochimiques tableau (III.4).

Nous constatons un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la concentration en ions sulfates.

Il s'avère également qu'au fur et à mesure que la concentration de sulfate de sodium varie de 0.2 à 0.8 M, les valeurs de la résistance de polarisation décroissent figure (III.10), alors que la vitesse et le taux de corrosion tendent à augmenter figure (III.11).

Ces résultats traduisent une accélération du processus de dissolution de l'acier en présence des ions sulfates.

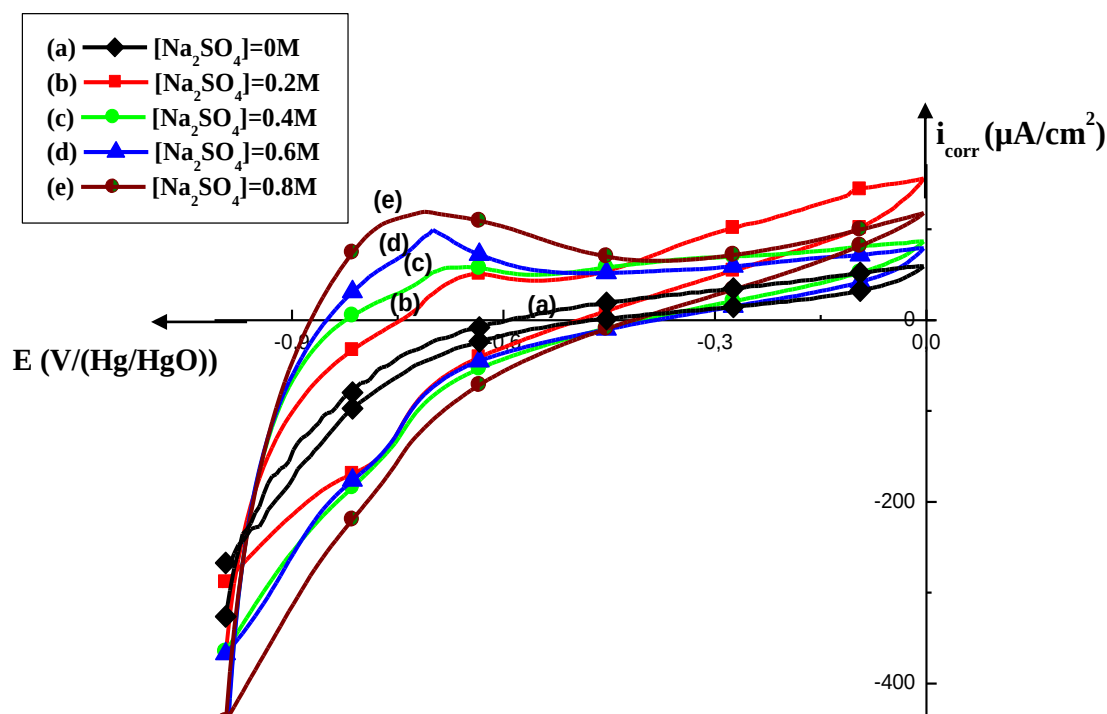


Figure (III.8): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en ions sulfates.

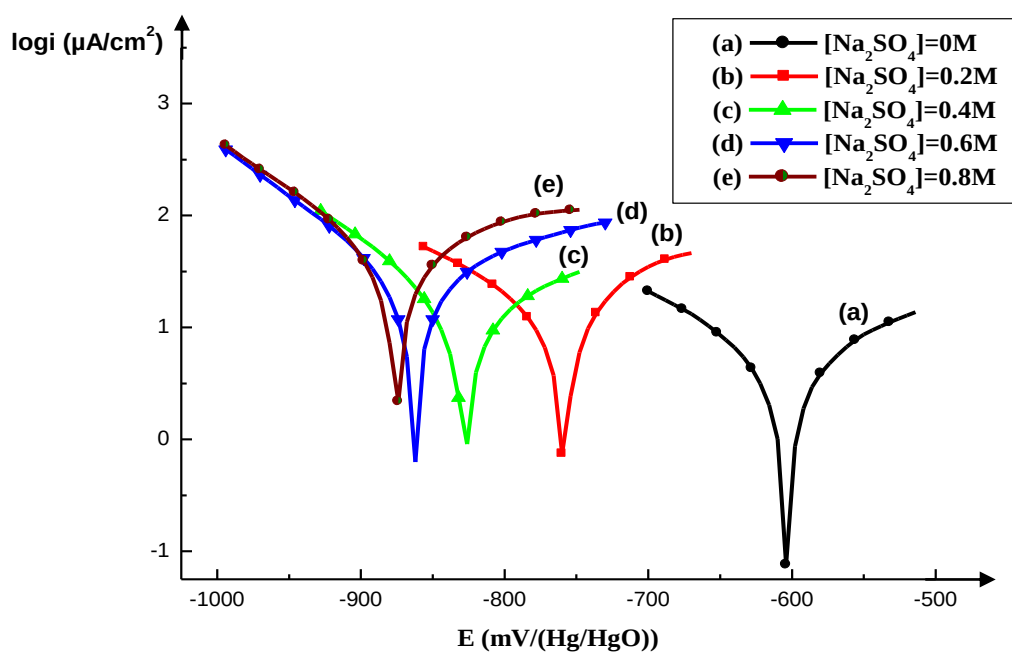


Figure (III.9): Courbes de Tafel de l'acier en présence de différentes concentrations en ions sulfates.

Tableau (III.4): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence d'ions sulfates.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]\text{M}$	$E_{\text{pic}} (\text{mV})$	$i_{\text{pic}} (\mu\text{Acm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{mV})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{Acm}^{-2})$	$R_p (\text{K}\Omega\text{hcm}^2)$	$\tau_{\text{corr}} (\mu\text{m/an})$
0	—	—	-562,4	13,1604	2,43	153,9
0.2	-635.52	48.6479	-797.3	13.6947	1.98	160.1
0.4	-662.3	57	-838.0	18.2814	1.78	213.8
0.6	-701.7	98.555	-861.9	22.335	1.08	261.2
0.8	-713.8	118.589	-874.7	39.3892	0.6792	460.7

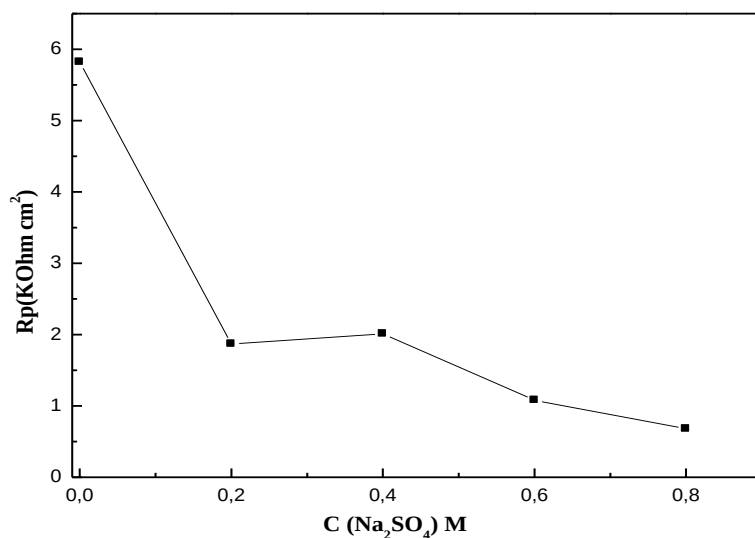


Figure (III.10): Evolution de la résistance de polarisation en fonction de la concentration en ions sulfates

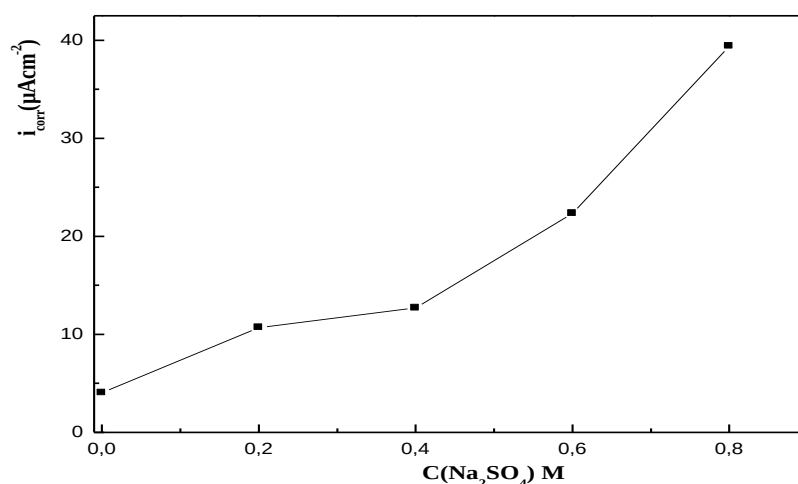


Figure (III.11): Evolution du courant de corrosion en fonction de la concentration en ions sulfates.

La figure (III.12) représente les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique (0 à 1200 mV/Hg/HgO) correspondantes au comportement de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de différentes concentrations d'ions sulfates. Un accroissement progressif du courant anodique à partir d'un potentiel de 0.7 V/ (Hg/HgO) lié au dégagement d'oxygène est observé. Un balayage retour ne montre pas des courants de repassivation des piqûres. Ce qui est en accord avec une insensibilisation de l'acier F10 à la corrosion par piqûre dans ces conditions à l'inverse de ce qui a été observé pour les chlorures. Les sulfates sont agressifs vis-à-vis de l'acier étudié en milieu simulant l'eau interstitielle du béton mais ne provoquent pas sa piqûration comme les chlorures.

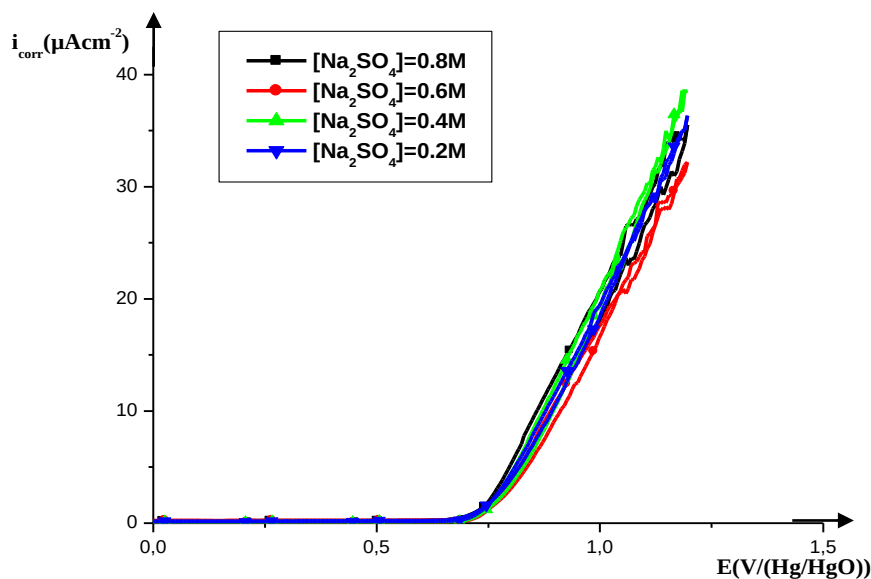


Figure (III.12): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations de Na_2SO_4 .

III.1.4. Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions sulfates

Le tableau (III.5) illustre les paramètres électrochimiques (la vitesse de corrosion i_{corr} , la résistance de polarisation R_p et le taux de corrosion τ_{corr}) obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion dans une solution agressive $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.8 \text{ M}$ simulant l'eau interstitielle du béton armé.

Tableau (III.5) : Caractéristiques électrochimiques relatifs à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 à différents temps d'immersion.

$t_{\text{imm}}(\text{jours})$	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A cm}^{-2})$	$R_p(\text{Ohm cm}^2)$	$\tau_{\text{corr}}(\mu\text{m/an})$
initial	-874,7	39.3892	679,2	460.7
8	-840,3	69.9446	543,71	818.0
16	-854,9	93.5799	376,16	1094
24	-867,6	102.5	282,36	1099
30	-891	112.48	231,1	1315

L'analyse des valeurs présentées au tableau (III.5) permet de constater une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion.

La figure (III.13) illustrant la variation de la vitesse de corrosion de l'acier de construction en fonction de temps d'immersion dans une solution sulfatée simulant l'eau interstitielle du béton armé, montre l'augmentation de la vitesse de corrosion en absence et en présence des différentes concentrations d'ions sulfates ajoutés avec l'accroissement du temps d'immersion.

Une stabilité des valeurs de i_{corr} trouvées pour les faibles concentrations en sulfates est observée figure (III.13.a,b,c), par contre si le taux de sulfates croît dans le milieu d'étude figure (III.13.d,f), la vitesse de corrosion évolue rapidement si le temps d'immersion est élevé.

Cette constatation permet de noter qu'au delà d'une semaine la diffusion de SO_4^{2-} à travers le film passif est plus lent si $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 0.4 \text{ M}$, la dépassement est plus difficile.

Pour mieux voir, nous avons comparé l'agressivité des deux ions étudiés. Les courbes tracées figure (III.14) pour un temps d'immersion égale à trente jours et pour différentes concentrations en ces ions, illustre l'évolution du taux de corrosion en fonction de différentes concentrations.

Il ressort que les chlorures ont un effet corrosif plus intense que celui des sulfates quelque soit la concentration.

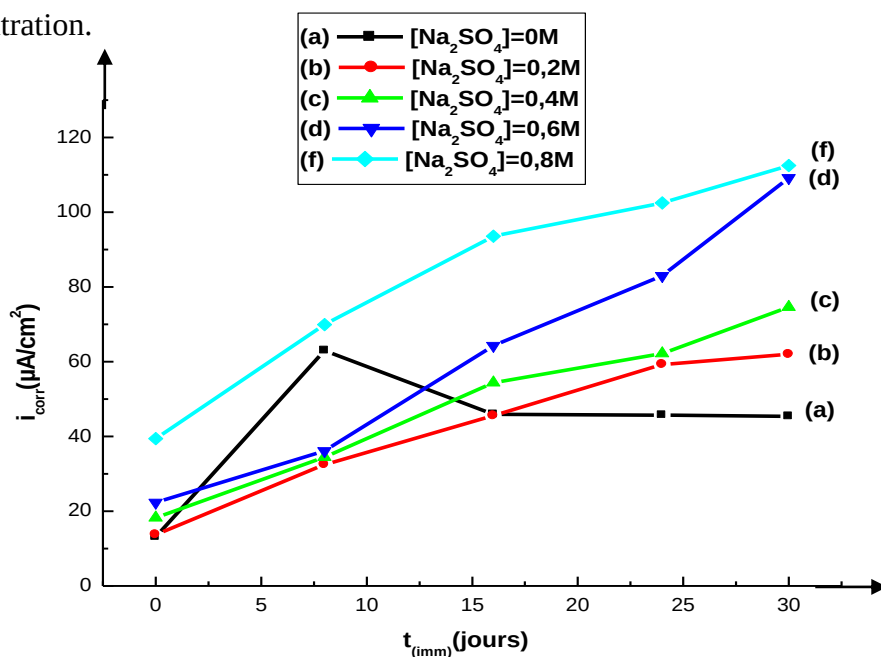


Figure (III.13): Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations en sulfate de sodium.

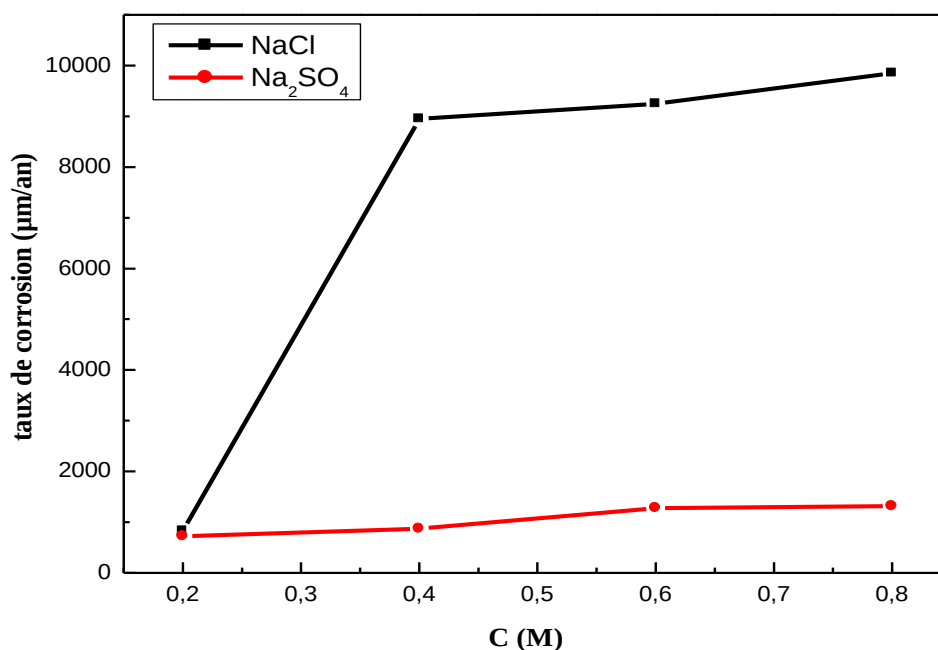


Figure (III.14): Evolution du taux de corrosion en fonction des différentes concentrations des ions agressifs, NaCl et Na₂SO₄ au $t_{imm} = 30$ jours.

On conclut que:

- L'intensité de la corrosion augmente si le milieu contient une grande quantité d'ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-}). Ce qui confirme les travaux antérieurs [5].
- L'effet des ions sulfates sur la corrosion de l'acier de construction dans le milieu basique est différent de celui des ions chlorures. La corrosion observée par ces derniers localisée par piqure n'est pas observée dans le cas des sulfates.
- Les ions chlorures sont plus agressifs comparés aux ions sulfates vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone F10 dans ces conditions de travail.

III.2. Comportement électrochimique de l'acier F 10 en présence de l'inhibiteur de corrosion à pH = 13,5

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de deux familles de composés organiques (phosphonates et base de Schiff), à savoir le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol noté CPh et le bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphtalène) pyridine noté base de Schiff, vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction dans un milieu agressif (l'eau interstitielle de béton armé en présence de 0.8 M de chlorures et de sulfates).

III.2.1. Etude de l'évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion de l'acier F10 en présence et en absence de l'inhibiteur à pH = 13.5

L'évolution du potentiel d'abandon pour une électrode immergée dans les solutions d'étude avec et sans addition de l'inhibiteur est représentée sur la figure (III.16). En absence de l'inhibiteur, nous avons remarqué une augmentation du potentiel vers des valeurs plus positives pendant les premières 20 minutes, celui-ci atteint jusqu'à de -540 mV/(Hg/HgO). Après cela, le potentiel diminue brusquement. Cette constatation suggère une perte de passivation induite par les ions chlorures pénétrant dans la couche protectrice.

Cependant; en présence des deux composés organiques étudiés l'évolution de potentiel est considérablement différente. Une augmentation rapide du potentiel dans le cas de bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphtalène) pyridine est observée, suivie par une stabilisation après approximativement 30 minutes. En présence du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol on observe une faible augmentation de potentiel et ce dernier se stabilise après 50 minutes. Ceci confirme l'adsorption des deux composés sur la surface de fer en formant des films protecteurs.

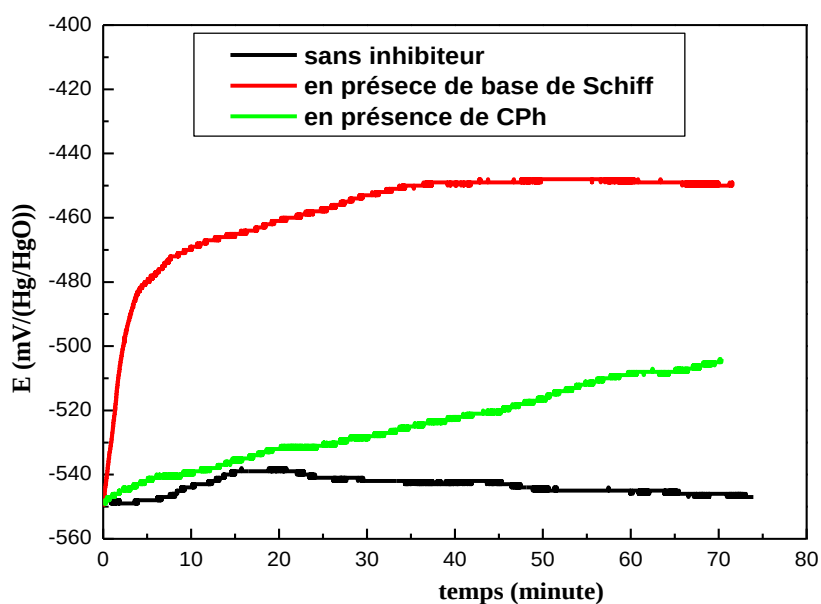


Figure (III.16): Evolution de potentiel en fonction de temps d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur, $[\text{NaCl}] = 0.8\text{M}$ et $[\text{inhib}] = 10^{-4}\text{M}$

III.2.2. Étude de l'efficacité inhibitrice du composé 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en absence et présence des deux ions agressifs (chlorures et sulfates)

III.2.2.1. Etude du pouvoir inhibiteur du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en absence des ions agressifs

En absence d'ions agressifs, les courbes de polarisation obtenues (figure III.17), pour différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol, montrent d'une part une diminution du courant de pic de dissolution d'acier F10 et d'autre part le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives.

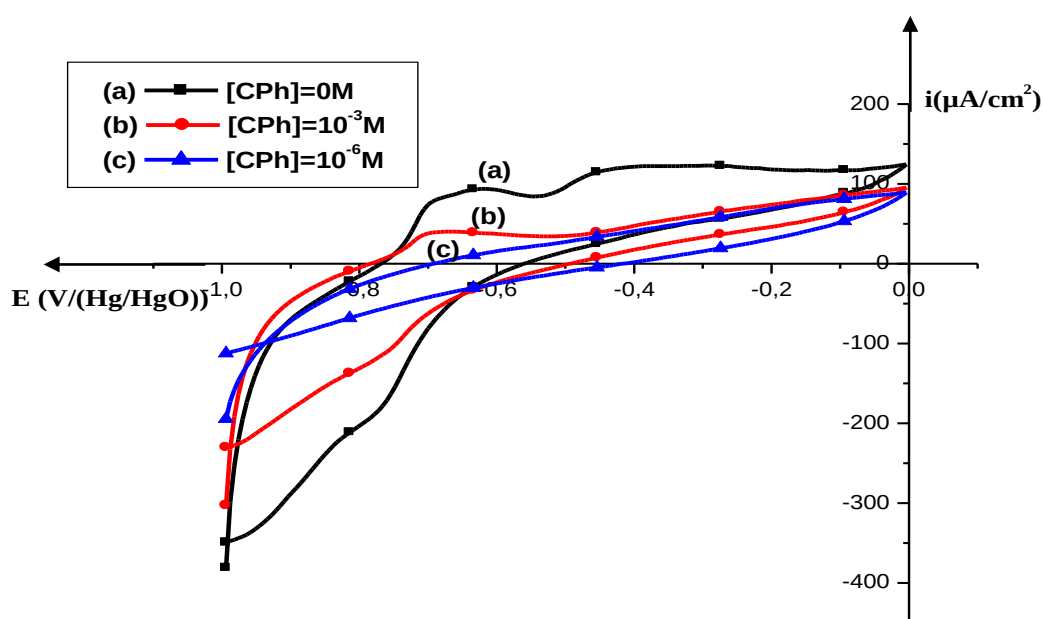


Figure (III.17): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol.

Le tableau (III.6) regroupant les différents paramètres caractéristiques de l'acier montre que l'ajout du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol (CPh) à faibles concentrations jusqu'à l'ordre de 10^{-6} M, fait diminuer la vitesse de corrosion ainsi que le taux de corrosion et fait augmenter la résistance de polarisation. Le taux d'efficacité inhibitrice maximale calculé à une faible concentration de 10^{-6} M est de l'ordre 55.7 %. Ce taux décroît avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur ajouté (figure III.18)).

Tableau (III.6): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'oxydation de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en absence d'ions agressifs.

[CPh]M	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(\mu Acm^{-2})$	$R_p(KOhm\ cm^2)$	$\tau_{corr}(\mu m/an)$	$\tau_{inhib}(\%)$
10^{-3}	-837	9.1645	1.47	107.1	27.16
5×10^{-4}	-773.2	9.0841	2.47	106.0	30.97
10^{-4}	-767.7	7.077	2.66	93.3	39.4
10^{-5}	-705.2	6.2006	4.3007	72.52	52.88
10^{-6}	-691.7	5.83	4.35	107.1	55.7

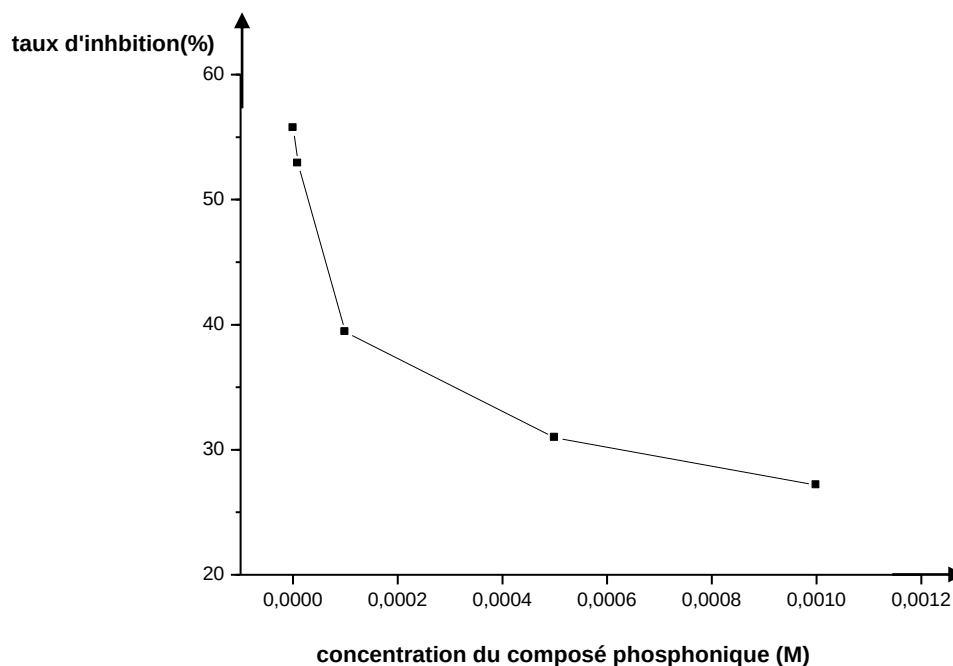


Figure (III.18): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration d'inhibiteur le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en absence d'ions agressifs.

III.2.2.2. Etude du pouvoir inhibiteur du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence de chlorures

Les cyclovoltamogrammes correspondants à la corrosion d'une électrode d'acier de construction F10 plongée dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M de chlorures montrent l'efficacité inhibitrice du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol à différentes concentrations rajoutées (figure (III.19)).

On remarque la diminution de l'intensité du courant de pic d'oxydation i_{pic} et de réduction (balayage aller et retour), ce qui correspond à l'atténuation de la dissolution du fer. Le pic disparaît totalement à la concentration la plus faible c'est-à-dire à 10^{-6} M.

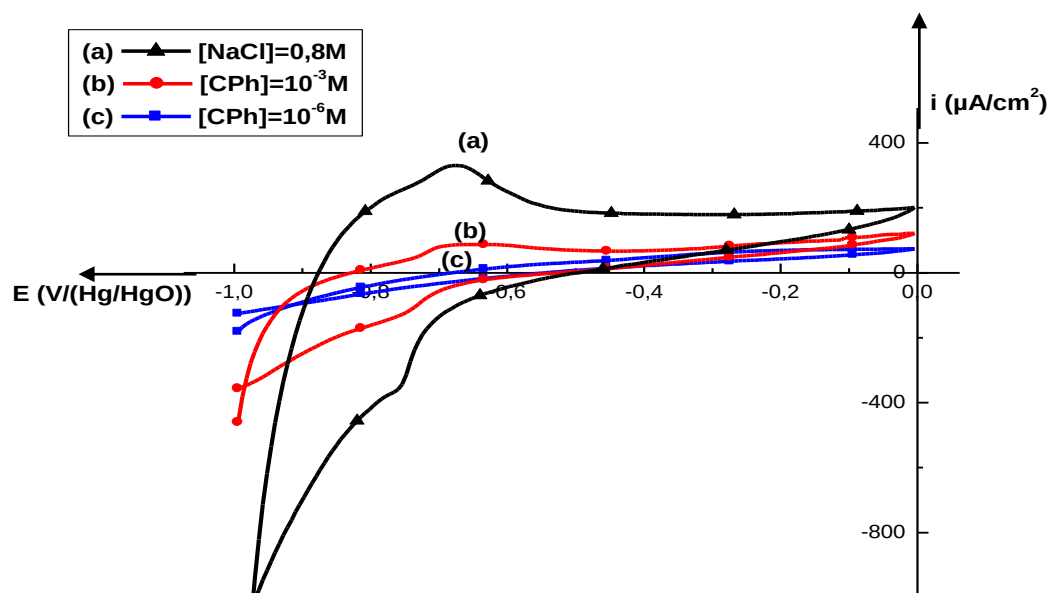


Figure (III.19): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et en présence de 0.8 M en NaCl.

Le tracé des courbes de Tafel figure (III.20) obtenues dans un domaine de potentiel allant de -1000 mV/(Hg/HgO) à 0 mV/(Hg/HgO) nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques de la corrosion de l'acier F10 dans ces conditions. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau (III.7). On remarque d'après ce dernier que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus anodiques à des concentrations faibles en inhibiteur. Ceci est expliqué par l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier. Les densités de courant anodique diminuent avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur ajouté. Le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol agit comme un inhibiteur anodique.

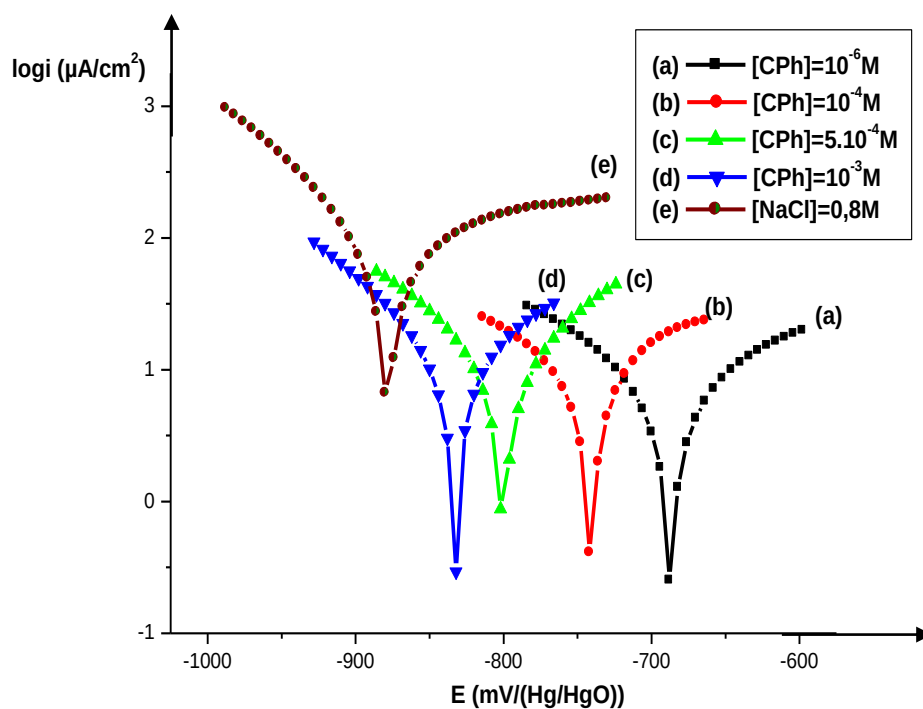


Figure (III.20): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence de 0.8 M en NaCl.

Tableau (III.7): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et 0,8 M de NaCl.

[CPh]M	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{Acm}^{-2})$	$R_p(\text{KOhmcm}^2)$	$\tau_{\text{corr}}(\mu\text{A/an})$	$\tau_{\text{inhib}}(\%)$
10^{-3}	-856,8	12.1123	1.36	141,6	86.23
5×10^{-4}	-800,1	10,9528	1,76	128,1	87.55
10^{-4}	-736,1	7,6912	2,92	89,95	91.26
5×10^{-5}	-814.9	11,4002	2,0.8	133.3	87.04
10^{-5}	-683,4	11,3455	2,36	132,7	87.10
10^{-6}	-687,1	7.3056	3.88	85.44	91.7

L'évolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration du composé phosphonique additionné en présence des ions chlorures apparaît sur la figure (III.21). On constate que le meilleur taux a été obtenu à des concentrations plus faibles. L'action de ce composé est meilleure en présence de chlorures ($\tau_{\text{inhib}} = 91.7 \%$).

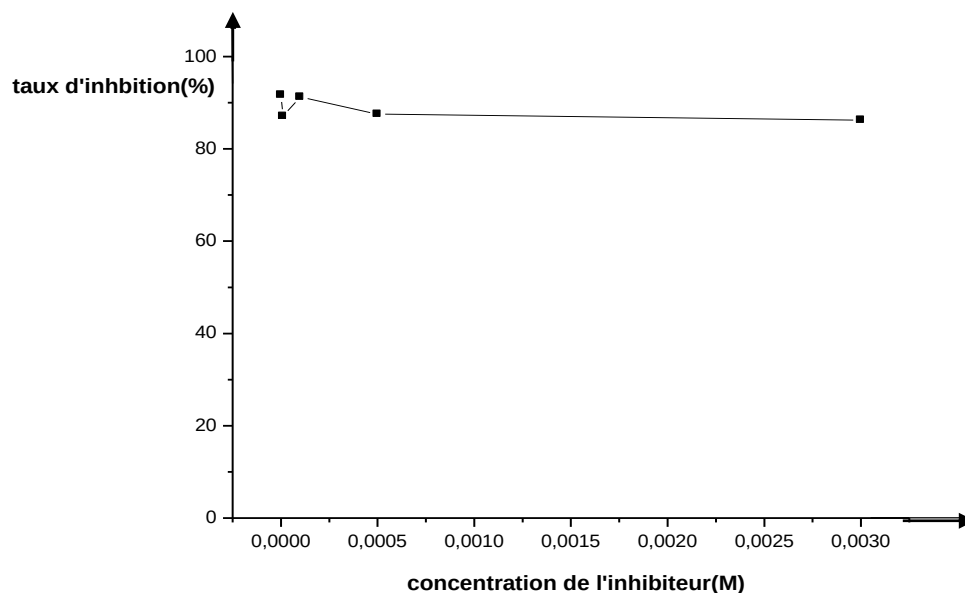


Figure (III.21): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence de 0.8 M de NaCl.

Les cyclovoltamogrammes d'un acier de construction F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M de NaCl et en présence de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol sont tracées dans le domaine de potentiel de -1000 à 1200 mV/(Hg/HgO) figure(III.22). Ces dernières montrent qu'au balayage aller le potentiel de piqûration est déplacé vers des valeurs plus anodiques avec l'ajout de l'inhibiteur donc le palier de passivité croît. Au balayage retour la densité de courant de piqûration diminue de $118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (en absence de l'inhibiteur) jusqu'à $22.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en présence de 10^{-6} M de ce composé organique.

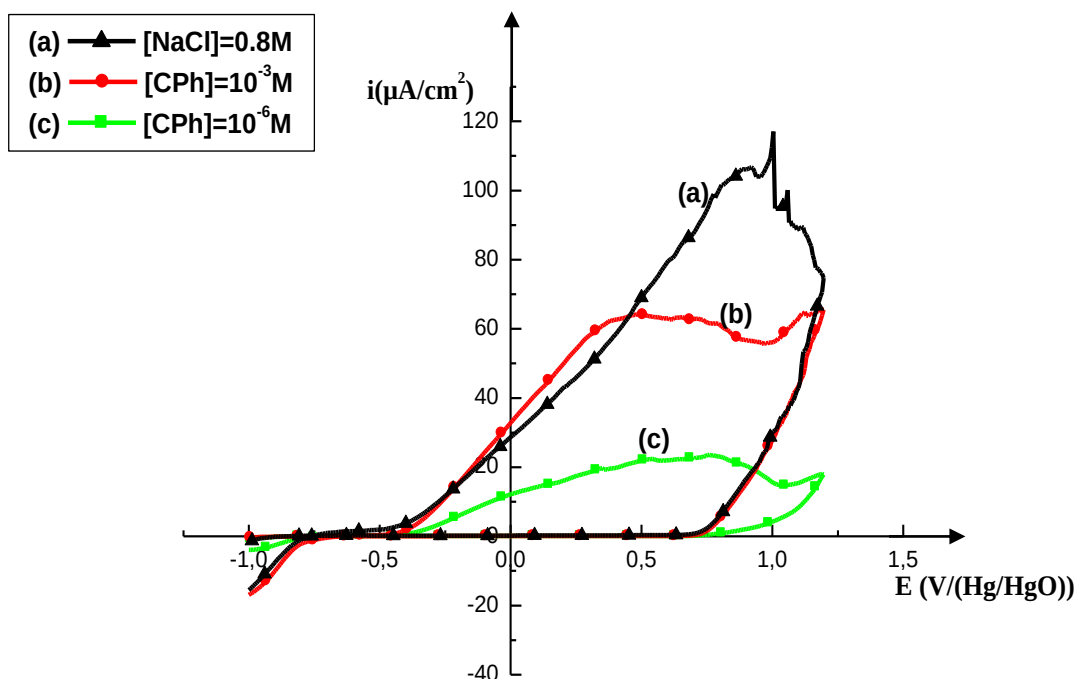


Figure (III.22): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et en présence de 0.8 M de NaCl.

L'observation et la caractérisation en surface des composés formés ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage électronique. En présence d'une concentration très élevée en composé phosphonique 10^{-3} M, la micrographie figure (III.23) présente une surface homogène où l'on peut voir des grains et des joints de grains d'un produit qui a entièrement recouvert la surface de l'acier. Ce dernier est très riche en oxygène et contient du carbone tel que en peut le voir sur le spectre EDX correspondant. La taille des grains peut être estimée à 30 μm .

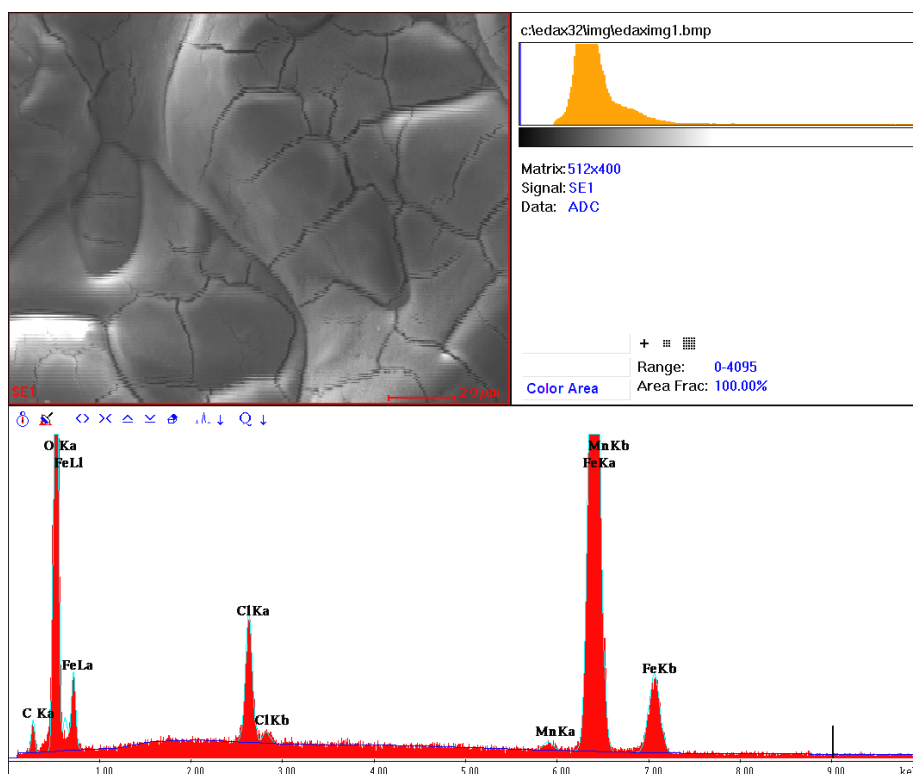


Figure (III.23): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-3} M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.24) se rapporte à un échantillon qui est plongé dans une solution contenant le composé phosphonique à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M. La surface montre un aspect qui ressemble un peu à la micrographie figure (III.5) avec des grains séparés sur lesquels on observe une croissance non achevée du même produit riche en carbone et oxygène observée sur la micrographie (III.23). Cependant on peut voir une assez large fissure entre les grains. A l'intérieur de cette fissure on a probablement la rétention des composés de l'électrolyte qui sont potassium, calcium et sodium que l'on peut visualiser sur le spectre EDX. Les pics de silicium et de magnésium démontrent qu'on a une dissolution sélective de ces deux métaux qui entrent dans la composition de l'acier.

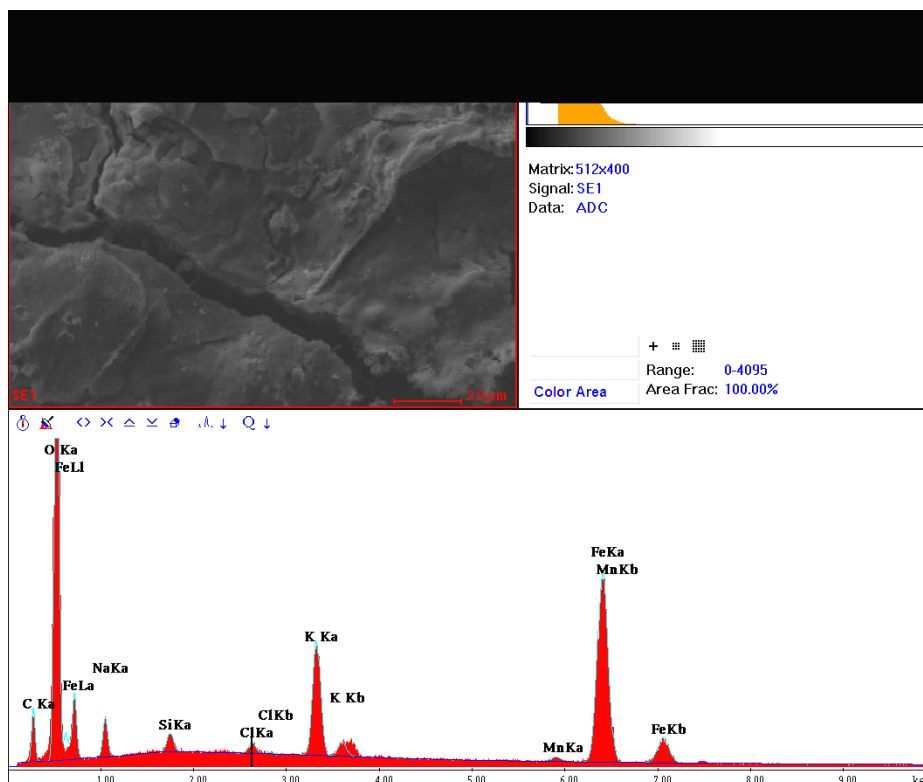


Figure (III.24): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + $5 \cdot 10^{-4}$ M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.25) obtenue avec une concentration de composé phosphonique 10^{-4} M montre une surface totalement recouverte d'une manière générale d'un produit sous forme d'aiguilles homogènement repartis sur toute la surface. Le spectre EDX correspondant montre que ce produit est totalement différent de ceux observés dans les figures (III.23 et III.24) et qu'il peut provenir de la combinaison du calcium avec l'oxygène et le carbone qui sont bien visualisés sur le spectre EDX. Ce dernier montre une très faible proportion en fer et en chlore sur la surface par rapport aux autres constituants (Ca, K, O). Ce composé formé confère à l'électrode une bonne protection puisqu'il fait diminuer la dissolution du fer.

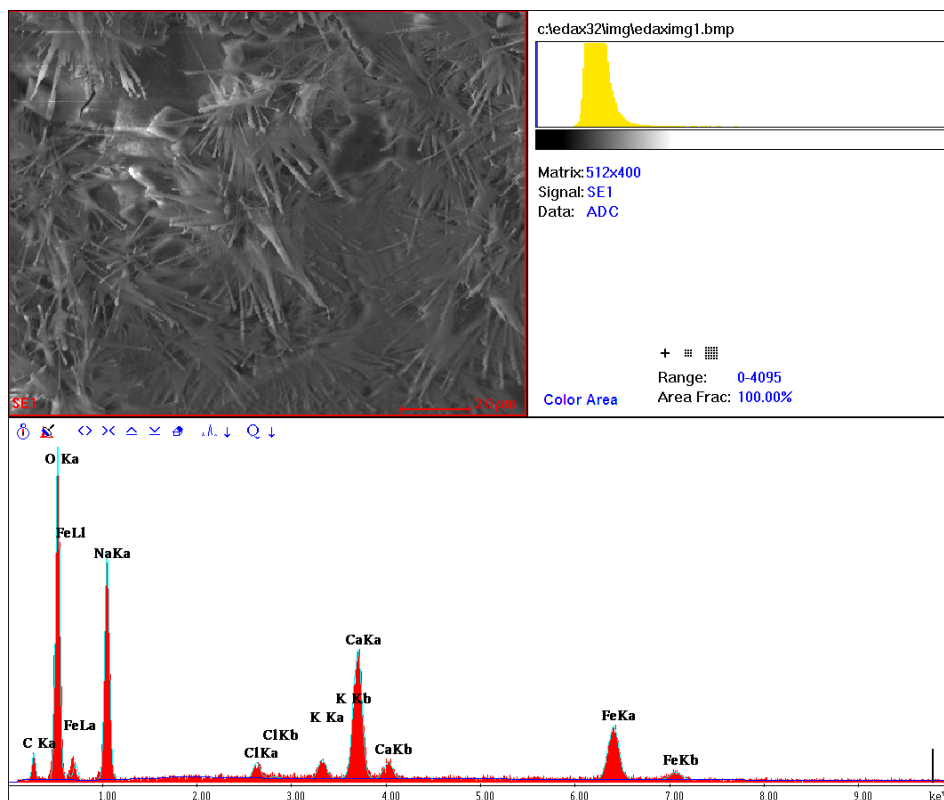


Figure (III.25): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-4} M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.26) obtenue en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M de produit phosphonique se particularise par l'aspect du produit formé qui est réparti d'une manière homogène sur toute la surface présentant un aspect poreux et spongieux. Le spectre EDX correspondant affiche la présence d'une grande proportion du fer comparativement à la micrographie figure (III.5) en plus de l'oxygène, calcium, sodium et le potassium.

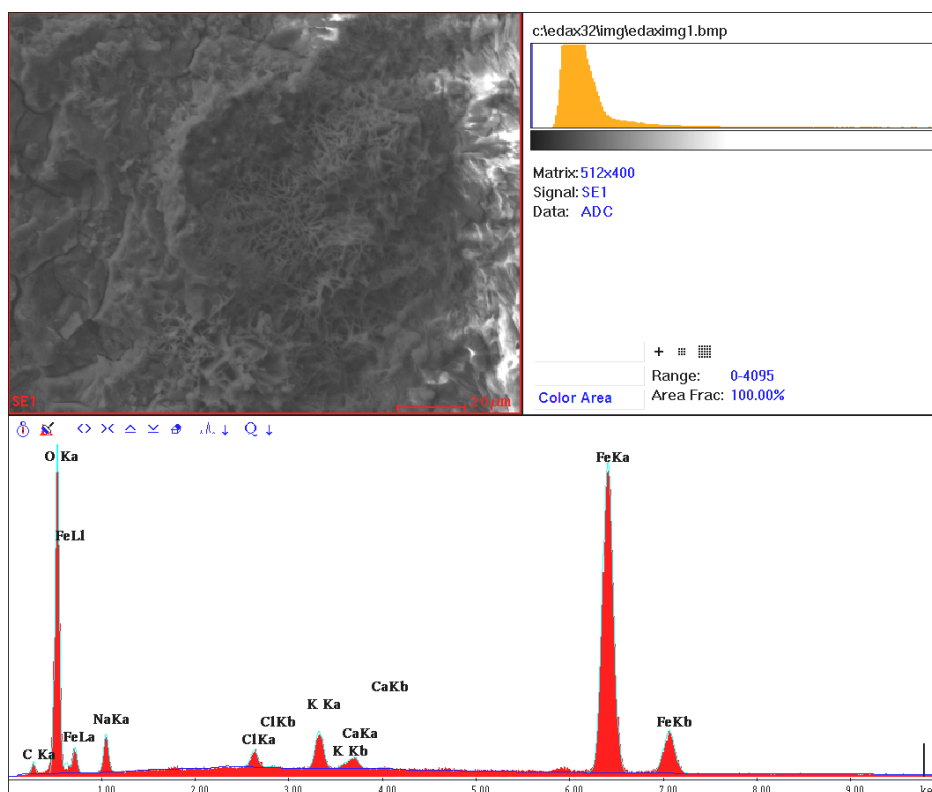


Figure (III.26): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + $5 \cdot 10^{-5}$ M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.27) correspond à un échantillon immergé dans une solution contenant le composé phosphonique à une concentration de 10^{-5} M. Pour un agrandissement de 30 μm , sur une même surface, on distingue la présence de deux types de croissance correspondant en plus du chlorure de fer à un produit résultant des constituants présents en solution. La partie inférieure de la micrographie montre que la cristallisation est analogue à la micrographie figure (III.5). Le spectre EDX correspondant confirme la présence de chlorures.

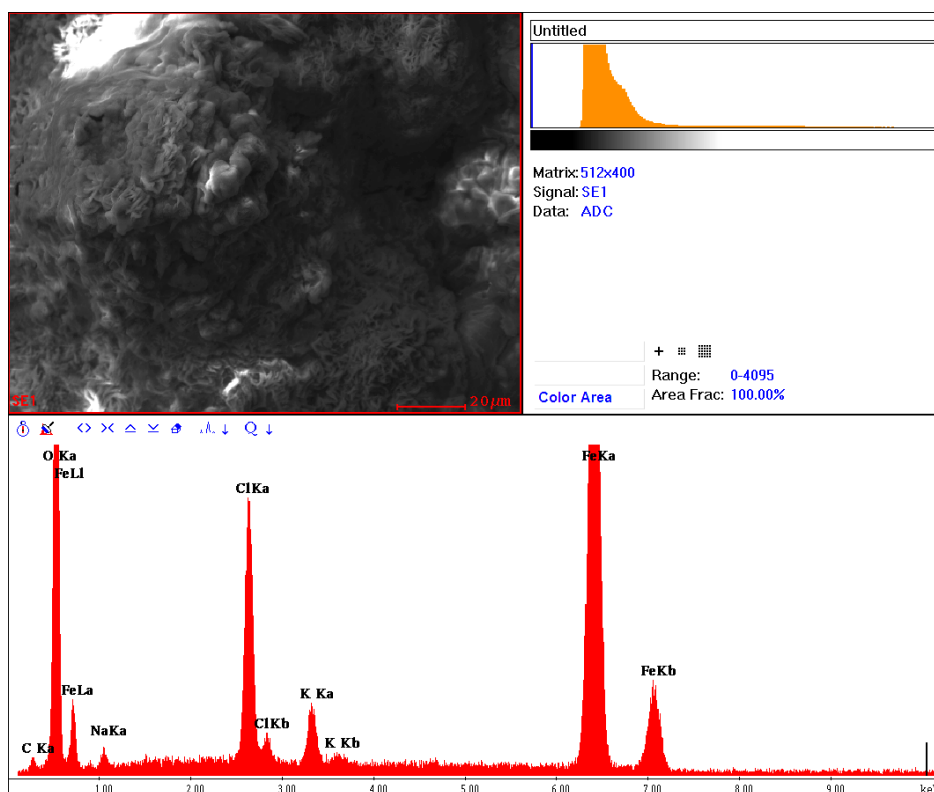


Figure (III.27): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-5} M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

La micrographie figure (III.28) relative à la concentration la plus faible en composé phosphonique 10^{-6} M montre une surface avec des produits de croissance cristalline non homogène comme on peut le constater sur les différentes parties de la micrographie, des particules sphériques et d'autres sous forme de plaques superposées.

Un des produits formé correspond au chlorure de fer comme on peut le voir sur le spectre EDX correspondant.

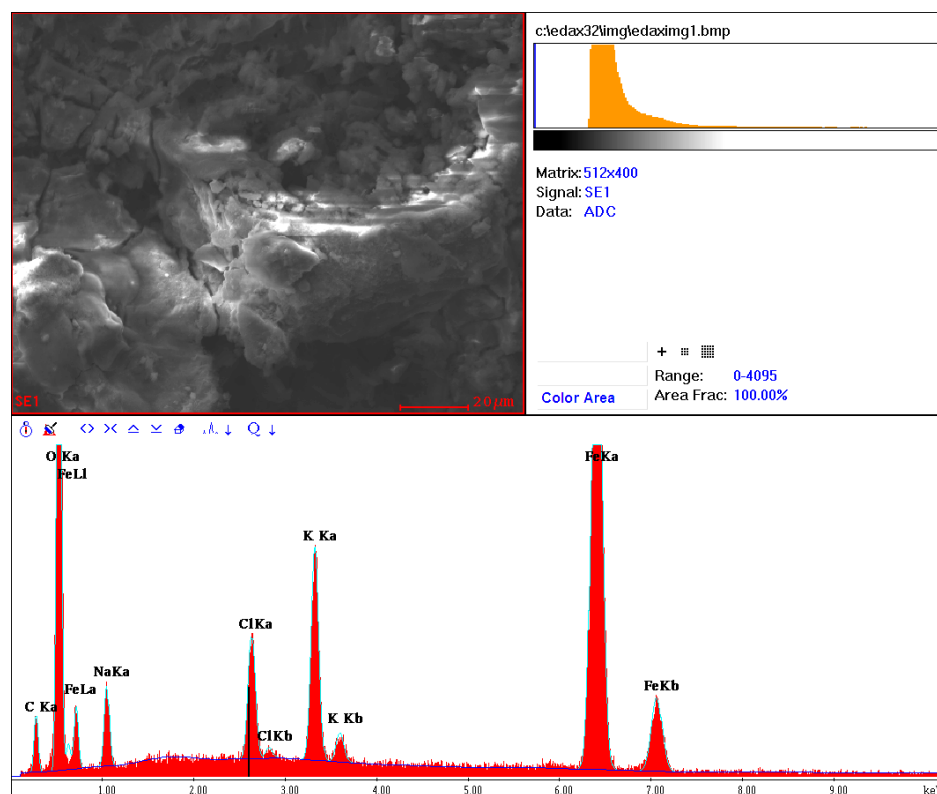


Figure (III.28): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-6} M de 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et son spectre EDX correspondant.

D'une façon générale, cette analyse par micrographie à balayage électronique confirme les résultats obtenus par voie électrochimique. La présence du composé phosphonique donne lieu à la formation de différents produits protecteurs qui conduisent à la réduction de la dissolution de l'acier et la diminution des courants de corrosion. Une analyse complémentaire de ces produits par rayon X nous permettra de mettre en évidence la nature exacte de ces produits.

III.1.2.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice du CPh en absence et en présence des ions chlorures en fonction du temps d'immersion

Pour mieux voir et expliquer les résultats précédents, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier F10 en fonction du temps d'immersion en absence et en présence d'ions agressifs.

1. En absence des ions agressifs

Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier de construction F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en absence des ions agressifs pour différentes concentrations de composé phosphonique et à différents temps d'immersion (t_{imm}) sont rassemblées dans le tableau (III.8). On constate qu'au-delà d'une semaine d'immersion la vitesse de corrosion décroît pour des concentrations faibles en inhibiteur phosphonique. Ceci indique que ce composé agit plus au fur et à mesure que le temps d'immersion croît.

Tableau (III.8): Variation de la vitesse de corrosion d'un acier de construction F10 dans l'eau interstitielle du béton en absence des ions agressifs pour différentes concentrations d'inhibiteur CPh et à différents temps d'immersion.

[CPh] M	$(i_{\text{corr}} \mu\text{A}/\text{cm}^2)$				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	13.1601	62.9984	45.8916	45.7169	45.4136
10^{-3}	9.1645	23.0627	22.4946	16.239	25.1325
$5 \cdot 10^{-4}$	9.0841	66.1997	66.4413	54.3445	38.8245
10^{-4}	7.3977	11.7372	33.7345	33.5198	31.8245
$5 \cdot 10^{-5}$	15.0372	195.51	81.3868	76.3461	64.5929
10^{-5}	6.002	32.5616	45.8022	42.4495	36.3285
10^{-6}	5.83	133.28	102.433	94.6572	83.3083

2. En présence des ions chlorures

La figure (III.29) représente l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations de composé phosphonique ajouté et en présence de 0.8 M de NaCl.

On constate que:

- La vitesse de corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur est inférieure à celle en absence de l'inhibiteur pour un temps d'immersion plus élevé.
- Pour les différentes concentrations de l'inhibiteur rajouté, la vitesse de corrosion augmente avant les 15 jours d'immersion. Après ce temps la vitesse de corrosion diminue.
- Pour les deux concentrations de l'inhibiteur CPh égales à 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-4}$ M, on observe une efficacité inhibitrice à partir de 24 jours. La résistance de polarisation augmente

tableau (III.9) et la vitesse de corrosion diminue énormément, de $317.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ jusqu'à $78.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 10^{-3} et de $231.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ jusqu'à $2.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 5.10^4 M. Ce qui montre la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

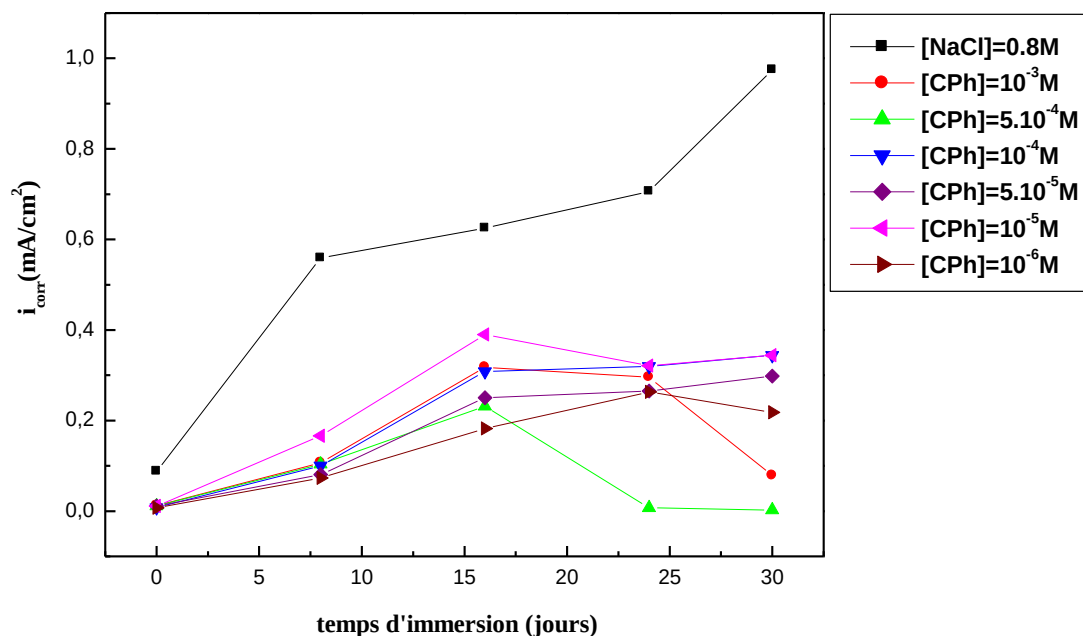


Figure (III.29) : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution simulante l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et de différentes concentrations de CPh.

Tableau (III.9): Résistance de polarisation de l'acier de construction F10 dans l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M NaCl et de différentes concentrations de CPh à différent temps d'immersion.

[CPh] M	La résistance de polarisation R_p (Ohm cm^2)				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	287,30	55,05	43,53	31,16	26,55
10^{-3}	1360	205,38	71,82	100,28	319,48
5.10^{-4}	1760	396,87	150,73	9130	11080
10^{-4}	2920	295,4	103,26	71,68	52,30
5.10^{-5}	2080	322,66	133,09	116,36	61,76
10^{-5}	2360	202,4	63,10	30,04	52,3
10^{-6}	3880	869,84	118,49	78,19	63,93

La figure (III.30) montre que l'intensité du pic de dissolution du fer au potentiel égal à $-0.7 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ devient très faible en présence de 5.10^{-4} M de l'inhibiteur CPh à partir de 24 jours d'immersion. L'ensemble de ces résultats confirme l'action inhibitrice du composé phosphonique testé et permet de dire qu'en présence de chlorures ce composé n'est totalement efficace qu'après trois semaines d'immersion. La concentration optimale est de 5.10^{-4} M pour un taux d'inhibition le plus élevé et de l'ordre de 99.02 % figure (III.31).

Ces résultats très cohérents indiquent sans ambiguïté l'adsorption du composé phosphonique sur la surface métallique à de très faibles concentrations.

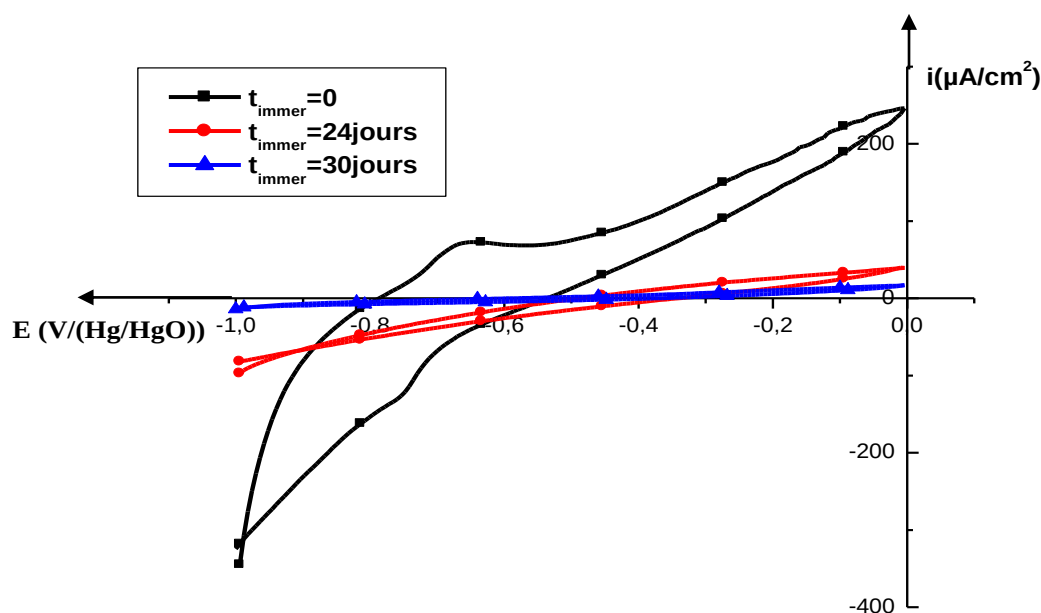


Figure (III.30): Courbes de polarisation de l'acier F10 en présence des ions chlorures et en présence de 5.10^{-4} M de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol après 24 et 30 jours d'immersion.

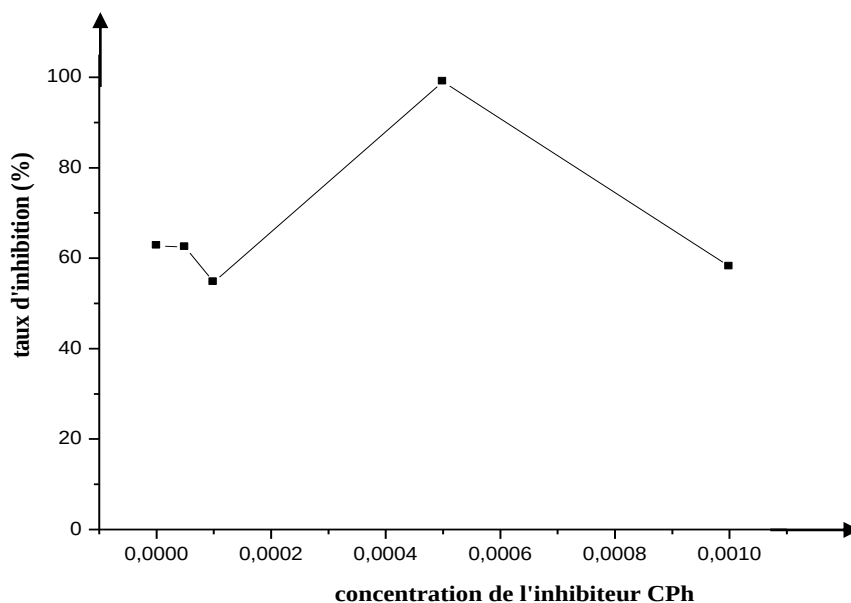


Figure (III.31): Variation du taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol après trois semaines d'immersion.

III.2.2.4. Efficacité inhibitrice du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence des ions sulfates

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier de construction F10 par ce composé phosphonique en présence des ions sulfates est effectuée dans les mêmes conditions que celles en présence des ions chlorures. Les courbes de polarisation correspondantes représentées sur la figure (III.32) montrent que l'addition de ce composé à différentes concentrations, fait diminuer la densité du courant de dissolution de l'acier et par conséquent augmente sa résistance de polarisation.

Le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus anodiques figure (III.33), c'est-à-dire qu'il provoque une protection qui diminue par la suite. L'ensemble des résultats d'analyse est indiqué sur le tableau (III.10).

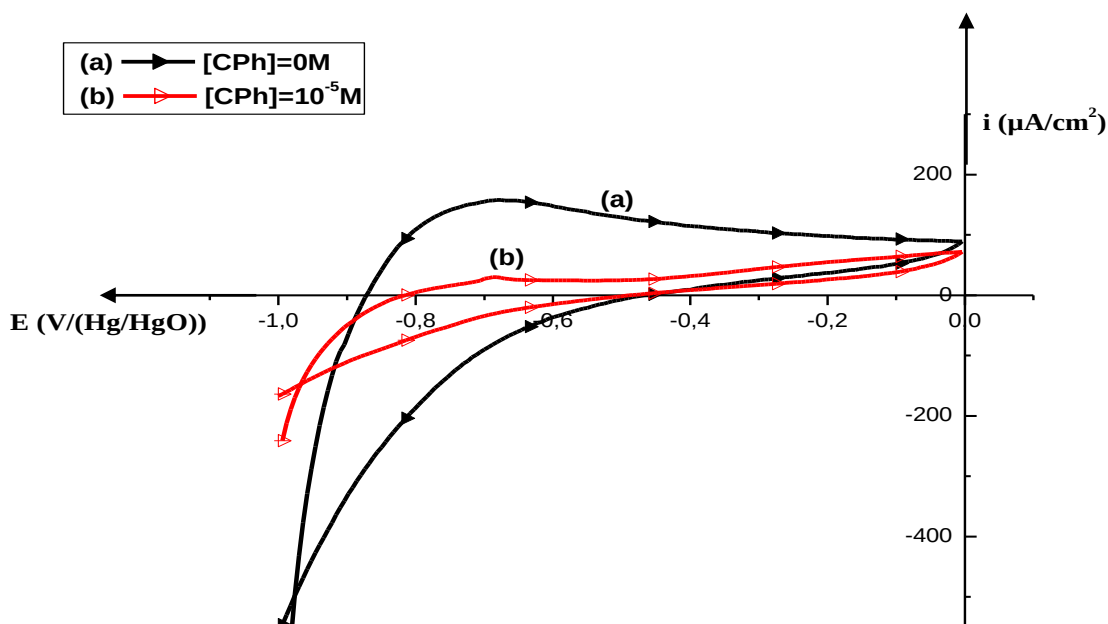


Figure (III.31): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 .

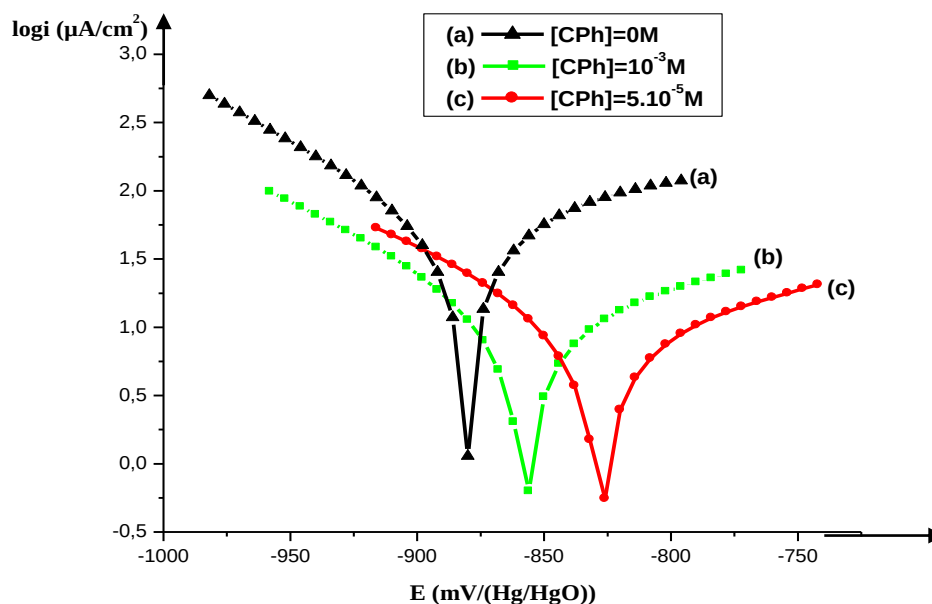


Figure (III.33): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 .

Tableau (III.10): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et 0,8 M de Na₂SO₄.

[CPh]M	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μAcm ⁻²)	Rp(KOhmcm ²)	τ _{corr} (μm/an)	τ _{inhb} (%)
10 ⁻³	-855.7	8.4572	2.56	89.91	78.52
5×10 ⁻⁴	-843.7	9.7835	2.14	114.4	75.17
5×10 ⁻⁵	-856.8	13.30	1.56	148.4	66.23
10⁻⁵	-826	4.8263	3.33	56.44	87.47
10 ⁻⁶	-868	15.4653	1.31	180.8	60.73

L'évolution du taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations en 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et en présence de 0.8 M de Na₂SO₄ apparaît dans la figure (III.34). La meilleure efficacité inhibitrice observée à une concentration de 10⁻⁵ M est de l'ordre de 87 % comparable à celle trouvée dans le cas des chlorures. La nature de l'ion agressif n'affecte presque pas les taux d'inhibition.

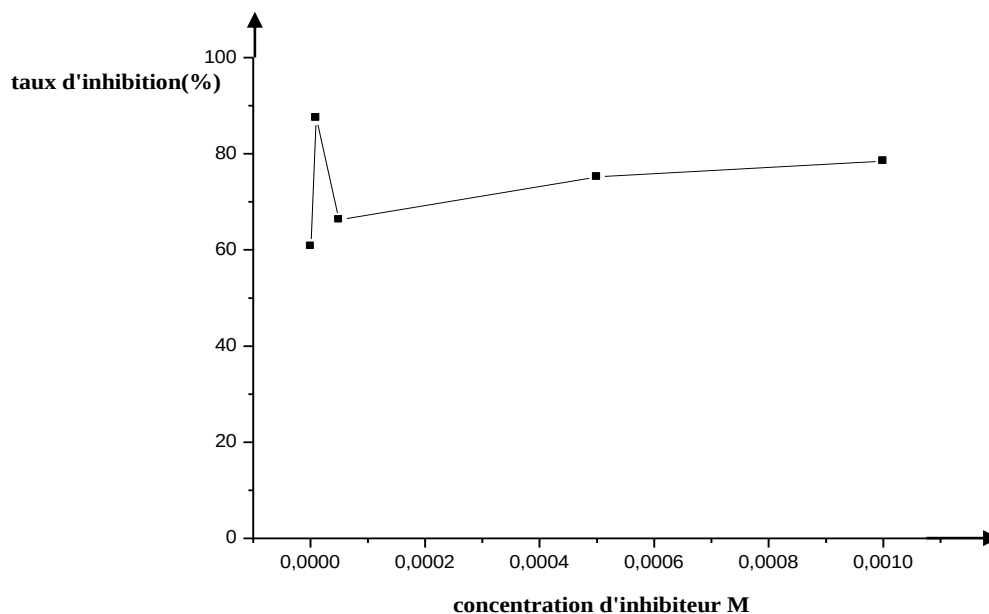


Figure (III.34): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence de 0.8 M de Na₂SO₄.

III.2.2.5. Etude de l'efficacité inhibitrice de CPh en présence des ions sulfates en fonction du temps d'immersion

De la même manière que précédemment, l'analyse du pouvoir inhibiteur du composé phosphonique 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en fonction du temps d'immersion a été effectué en présence des ions sulfates. On constate que la vitesse de corrosion croît avec le temps d'immersion tableau (III.11) et que la concentration optimale est de l'ordre de 5.10^{-5} M. Le temps d'immersion égal à 24 jours correspond au temps suffisant pour un début de protection.

Tableau (III.11): Variation de la vitesse de corrosion de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M Na_2SO_4 et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur CPh à différents temps d'immersion.

[CPh] M	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	39.3892	69.9446	93.5799	102.5	112.48
10^{-3}	8.4572	34.0048	53.849	72.73	60.8085
5.10^{-4}	9.7835	47.2546	85.1656	104.9563	92.4175
10^{-4}	35.033	37.2798	46.3019	54.7747	44.0303
5.10^{-5}	13.3	23.558	27.5848	63.9345	59.6232
10^{-5}	4.8263	23.798	33.5124	27.0118	40.5836
10^{-6}	15.4653	38.4139	55.4650	64.1352	69.4855

D'après cette représentation figure (III.35), on confirme l'action inhibitrice du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en présence des ions sulfates, et on note qu'en fonction du temps d'immersion, l'évolution est pratiquement la même pour toutes les concentrations. Les taux de corrosion les plus faibles sont relatifs à la concentration 10^{-5} M.

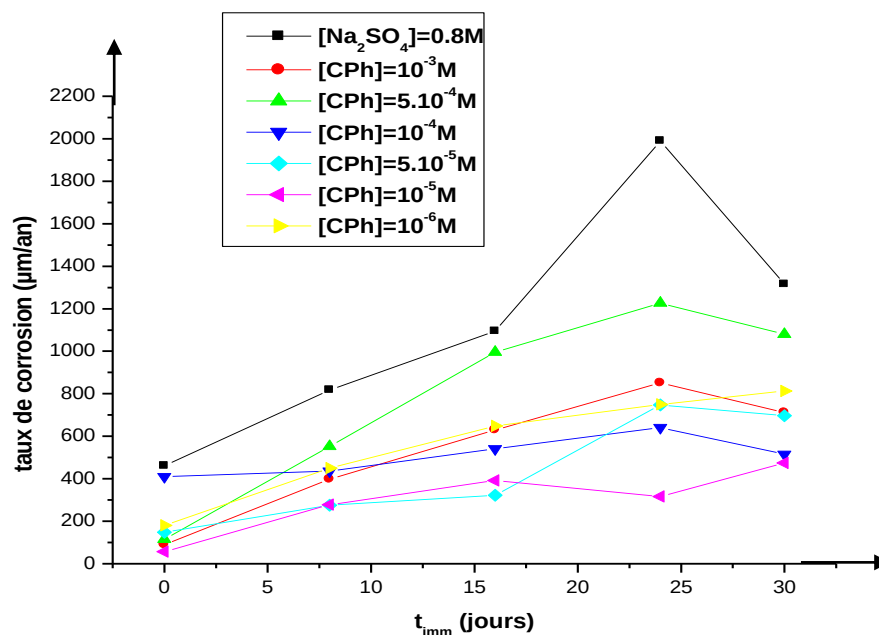


Figure (III.35) : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M Na₂SO₄ et de différentes concentrations en CPh.

III.2.3. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine en absence et en présence des ions chlorures à pH= 13.5

III.2.3.1. Etude du pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine en absence d'ions agressifs

Afin de comparer l'efficacité inhibitrice des phosphonates avec celle des bases de Schiff, nous avons procédé par la même méthode en utilisant un composé organique base de Schiff. L'exploitation des cyclovoltamogrammes obtenus, ainsi que le tracé des courbes de Tafel figure (III.36) a permis d'évaluer les caractéristiques électrochimiques de l'acier F10 résumés dans le tableau (III.12). La variation du taux d'inhibition de cette corrosion en fonction de la concentration en bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine et en absence des ions agressifs est indiquée sur la figure (III.37).

On constate d'après ces résultats une certaine efficacité inhibitrice en absence des ions agressifs. Le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus positives figure (III.36), la densité de courant de corrosion a diminué considérablement en présence de l'inhibiteur et la valeur du taux de corrosion de cet acier est plus petite que celle en son absence. La résistance de polarisation R_p augmente. Le taux d'inhibition maximum de 56.15 % correspond à la

concentration de 10^{-4} M. Comparé au premier composé étudié, la base de Schiff inhibe mieux pour toutes les concentrations en absence d'ions agressifs.

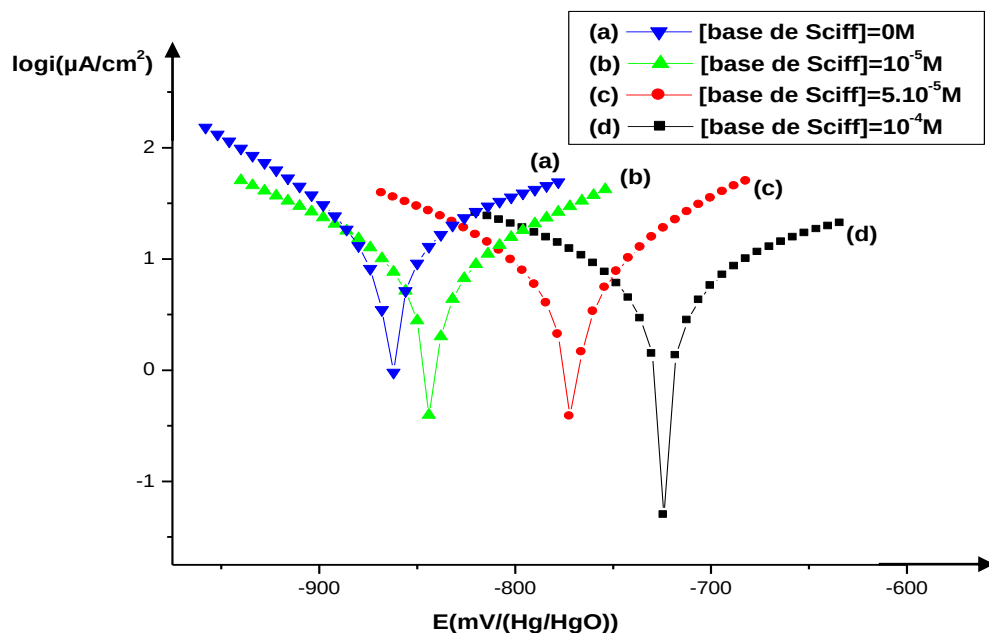


Figure (III.36): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyyliminométhyl naphthalène) pyridine en absence d'ions agressifs.

Tableau (III.12): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyyliminométhyl naphthalène) pyridine et en absence d'ions agressifs.

[base de Schiff]M	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(\mu Acm^{-2})$	$R_p(KOhmcm^2)$	$\tau_{corr}(\mu m/an)$	$\tau_{inhb}(\%)$
10^{-4}	-723.8	5.7698	4.35	74.82	56.15
5×10^{-5}	-706.3	7.5315	3.69	101.7	42.77
10^{-5}	-845	8.4429	3.40	103.4	35.84
5×10^{-6}	-688.3	8.6978	2.90	105.2	33.90
10^{-7}	-766.1	9.73	2.51	113.8	26.06

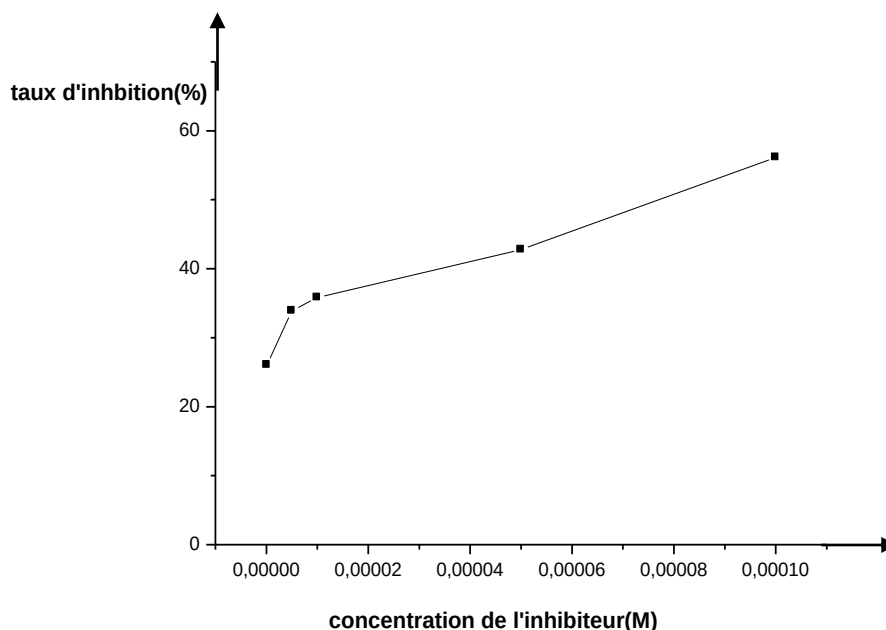


Figure (III.37): Évolution du taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en absence d'ions agressifs.

III.2.3.2. Etude du pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en présence des ions chlorures

Les cyclovoltamogrammes, tracés pour différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0.8 M en NaCl figure (III.38), explicitent l'effet de ce composé organique sur la tenue à la corrosion de l'acier F10. Le courant de dissolution disparaît, le potentiel de corrosion est basculé vers des valeurs plus positives (figure (III.39)) et la vitesse de corrosion a diminué par contre la résistance de polarisation a augmenté (tableau (III.13), quand la concentration du composé base de Schiff augmente. Ce qui implique une diminution de la corrosion suite à une inhibition par ce composé.

L'évolution du taux d'inhibition en présence de 0.8 M de NaCl en fonction des concentrations de l'inhibiteur bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine ajoutés est représentée sur la figure (III.40).

Nous constatons une excellente protection de l'acier pour une concentration optimale de $5 \cdot 10^{-6}$ M. Le taux d'inhibition atteint est de l'ordre de 92 %.

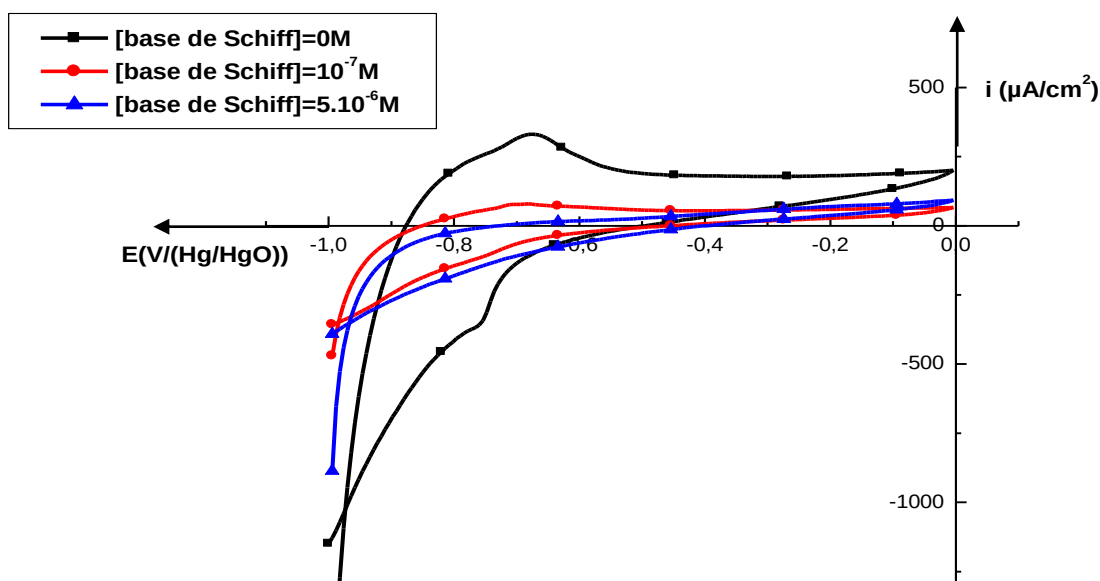


Figure (III.38): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine et en présence de 0.8 M de NaCl.

Tableau (III.13): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine et 0,8 M de NaCl.

[base de Schiff]M	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{Acm}^{-2})$	$R_p(\text{K}\Omega\text{mcm}^2)$	$\tau_{\text{corr}}(\mu\text{m/an})$	$\tau_{\text{inhb}}(\%)$
10^{-4}	-801.2	12.5206	1.83	146.4	85.77
5×10^{-5}	-718	8.9661	2.62	121	88.23
5×10^{-6}	-712.1	7.0029	2.97	81.9	92.04
10^{-6}	-861.2	10.5024	1.44	122.8	88.06
10^{-7}	-862.	16.3897	1.3	191.6	81.37

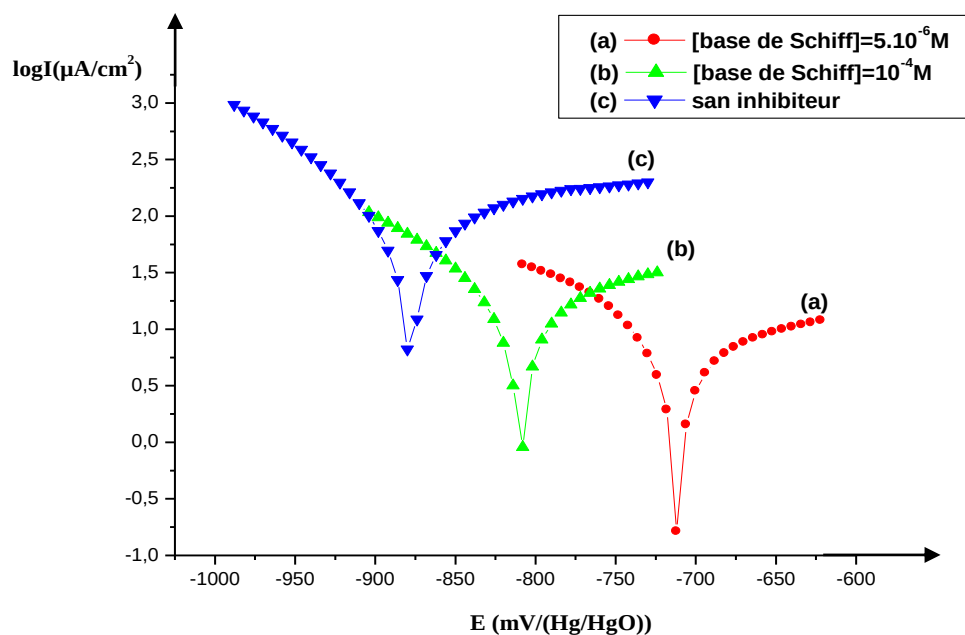


Figure (III.39): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxylim-inométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0,8 M en NaCl.

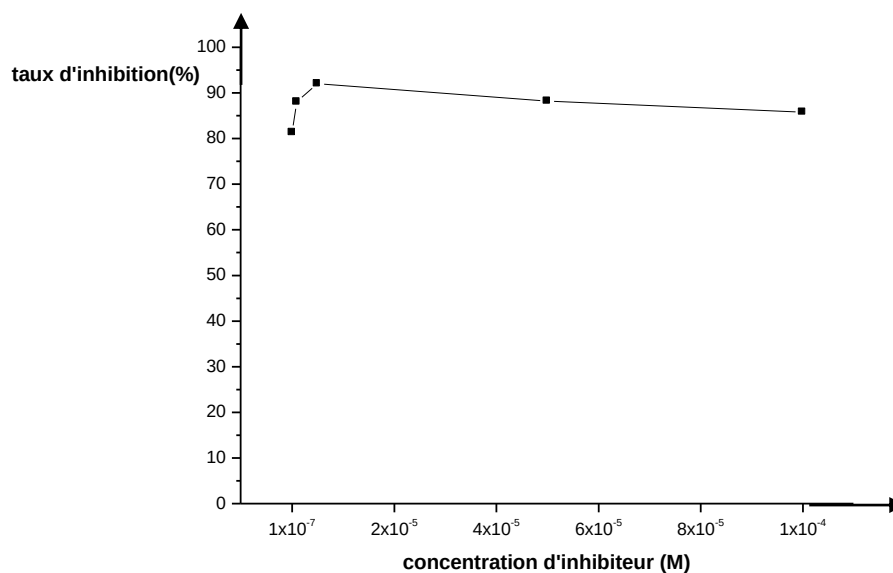


Figure (III.40): Variation de taux d'inhibition en fonction de la concentration en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0.8 M de NaCl.

Les courbes de polarisation de l'acier de construction F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M de NaCl et en présence du bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine sont tracées dans le domaine de potentiel de -1000 à 1200 mV/(Hg/HgO). La figure (III.41) montre qu'au balayage aller le potentiel de piqûration est déplacé vers des valeurs anodiques avec l'ajout de l'inhibiteur donc le palier de passivité augmente. Au balayage retour la densité de courant de piqûration diminue de $118 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en absence de l'inhibiteur jusqu'à $6.20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en présence de $5 \cdot 10^{-6}$ M de base de Schiff. Ces résultats montrent sans ambiguïté l'action inhibitrice très forte de cette base de Schiff.

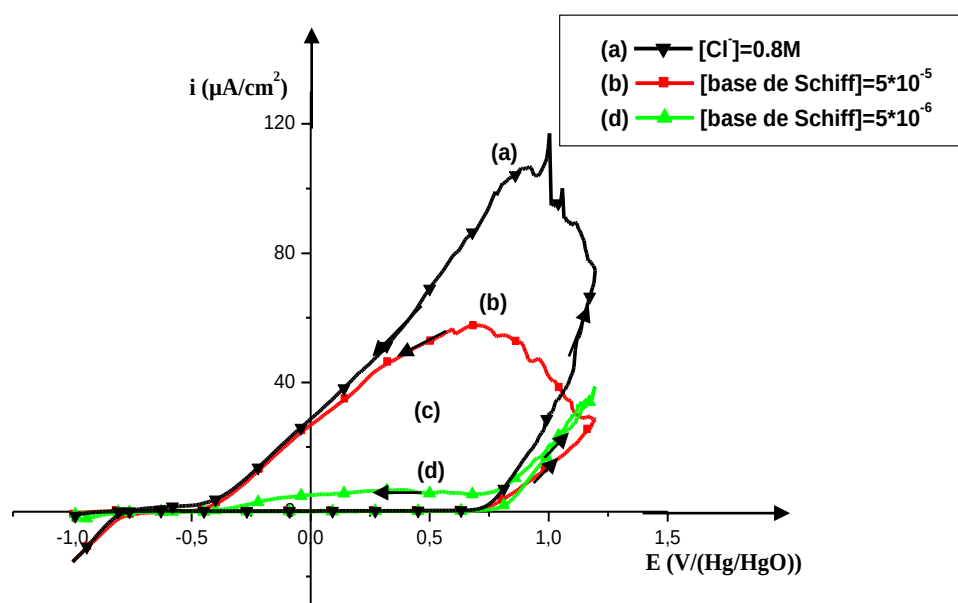


Figure (III.41): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine et en présence de 0.8 M de NaCl.

Des observations au microscope à balayage électronique ont permis de caractériser la nature des dépôts formés sur la surface de l'acier en présence du bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine comme inhibiteur de corrosion.

Cet inhibiteur ajouté à une concentration de 10^{-4} M n'influence pas beaucoup notre acier comme on peut le voir sur la micrographie figure (III.42) qui affiche une surface attaquée avec une morphologie correspondant à la croissance non homogène et en relief d'un produit de corrosion de couleur gris clair probablement des FeCl_3^- et de par et d'autre on

observe des crevasses et des fissures sur la surface provenant de la forte dissolution du fer. Comme on peut le constater sur le spectre EDX des fortes proportions de fer et de chlorures, en plus on remarque des pics de silicium (dissolution sélective de l'acier), de sodium et de potassium correspondant à la rétention de l'électrolyte à l'intérieur des fissures.

Si l'on se réfère aux résultats de la voltamétrie cyclique, on peut dire qu'on a la formation de chlorures. Les produits de corrosion en présence de notre inhibiteur deviennent moins solubles.

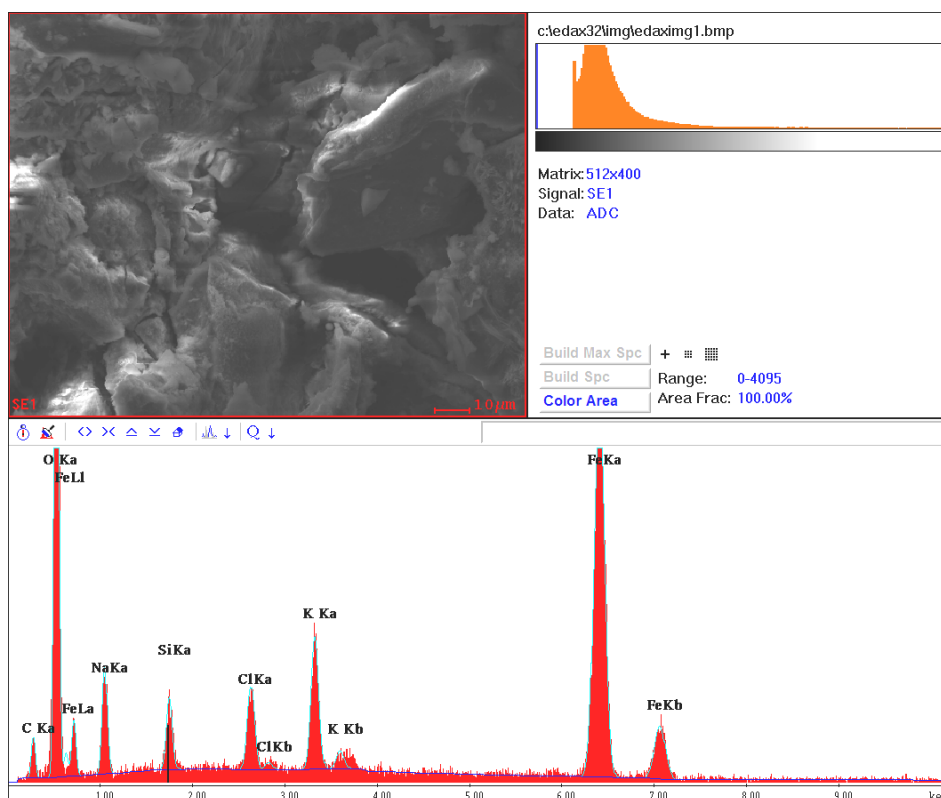


Figure (III.42): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-4} M de bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphtalène) pyridine et son spectre EDX correspondant

La micrographie figure (III.43) obtenue pour l'échantillon en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M en inhibiteur montre une morphologie d'un produit de corrosion réparti d'une façon homogène, il est constitué de petites particules moyennement sphériques, on n'y distingue pas de fissures, ni de cavités comme c'est le cas pour la micrographie figure (III.42). Il est noté que la nature du composé observé est différente, ce qui est confirmé par le spectre EDX, sur lequel on voit très peu de chlorures et plusieurs pics correspondant aux espèces Na, K et Ca

(particulièrement plus important) de l'électrolyte. La présence de l'oxygène est imputée à l'inhibiteur.

Une chose est évidente, ce produit quelque soit sa nature protège mieux l'électrode que celui obtenu avec la concentration 10^{-4} M. Cette constatation confirme les résultats de la voltamétrie cyclique tableau (III.13).

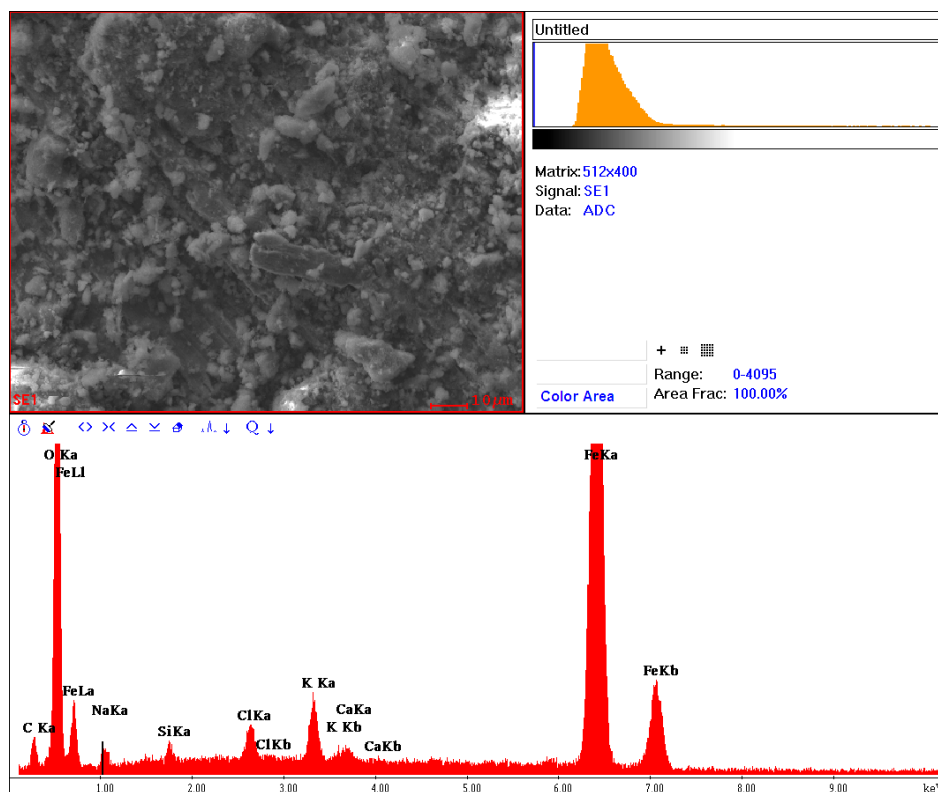


Figure (III.43): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 5.10^{-5} M de bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphtalène) pyridine et son spectre EDX correspondant

La micrographie figure (III.44) obtenue en présence d'une concentration de 10^{-7} M en inhibiteur présente une morphologie différente de celle des deux micrographies précédentes (figures (III.42 et III.43)). On peut y voir une répartition non homogène d'un produit avec croissance différente des grains. On peut voir sur le spectre EDX, une diminution de l'intensité du pic de fer en plus des pics se rapportant à l'électrolyte (Ca, Na, K).

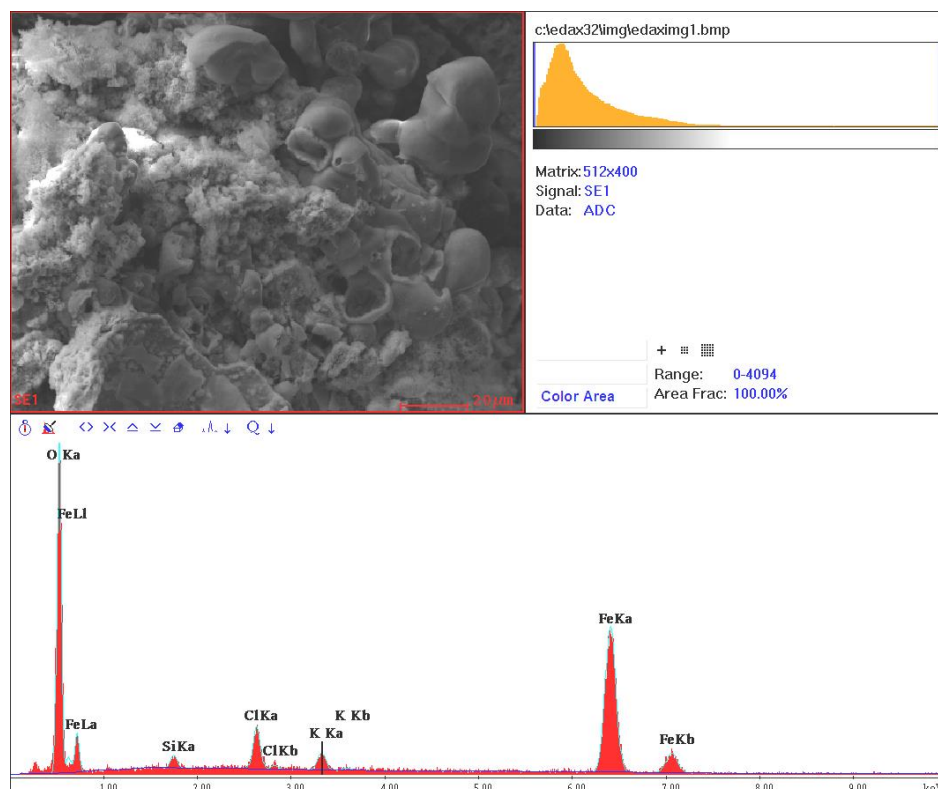


Figure (III.44): Micrographie de l'acier F10 immergé dans une solution contenant 0.8 M de NaCl + 10^{-7} M de bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphtalène) pyridine et son spectre EDX correspondant

III.2.3.3. Etude de l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff en absence et en présence des ions chlorures en fonction du temps d'immersion

Pour confirmer, les résultats présentés ci-dessus, concernant l'examen de l'action inhibitrice du deuxième composé organique noté base de Schiff, nous avons procédé de la même manière c'est-à-dire examiner l'effet du temps d'immersion.

1. En absence des ions agressifs

En absence des ions agressifs nous avons relevé les résultats présentés dans le tableau (III.14) qui montrent que la concentration $5 \cdot 10^{-5}$ M est l'optimum pour tous les temps d'immersion.

Tableau (III.14): Variation de la vitesse de corrosion d'acier de construction F10 dans l'eau interstitielle du béton en absence des ions agressifs et en présence de différentes concentrations du composé base de Schiff à différents temps d'immersion.

[base de Schiff] M	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	13.1601	62.9984	45.8916	45.7169	45.4136
10^{-4}	6.3975	113.25	165.5	130.1356	145.4
5.10^{-5}	8.6985	1.29	2.4553	2.5444	3.8719
10^{-5}	8.8429	116.5	97.7741	84.744	15.5503
5.10^{-6}	8.99	23.05	23.7741	27.1	24.9411
10^{-6}	12.6988	18.2211	16.5722	11.3771	15.5503
10^{-7}	9.73	8.4587	6.1813	5.6795	5.1445

2. En présence des ions chlorures

D'un autre côté, selon la figure (III.45) et le tableau (III.15) l'action protectrice de cette base de Schiff est bien marqué en présence des ions chlorures, pour tous les temps d'immersions. Les résistances de polarisation les plus élevées correspondent à une très faible concentration 5.10^{-6} M. Ce composé inhibe moins si l'échantillon est immergé plus longtemps.

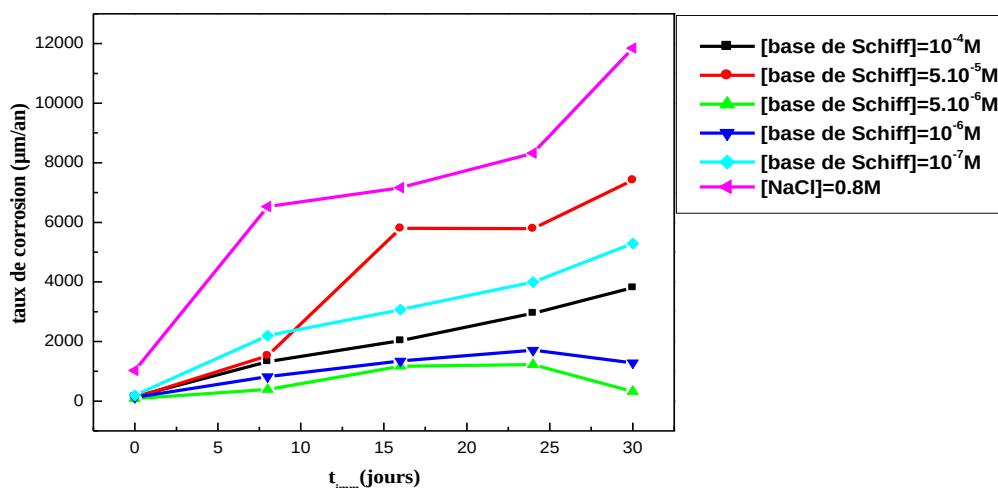


Figure (III.45) : Evolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et de différentes concentrations de l'inhibiteur base de Schiff.

Tableau (III.15): Variation de la résistance de polarisation de l'acier de construction F10 dans l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur base de Schiff à différents temps d'immersion.

[base de Schiff] M	La résistance de polarisation R_p (Ohm cm^2)				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	287,30	55,05	43,53	31,16	26,55
10^{-4}	1830	247.03	137.14	89.88	57.94
$5 \cdot 10^{-5}$	2620	227.79	54.08	42.72	34.53
$5 \cdot 10^{-6}$	2970	824.61	279.8	259.00	320.63
10^{-6}	1440	341.69	221.24	158.61	128.48
10^{-7}	1300	133.24	73.46	51.73	41.93

III.2.3.4. Etude du pouvoir inhibiteur du bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphtalène) pyridine en présence des ions sulfates

Les cyclovoltamogrammes de l'acier F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 et en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphtalène) pyridine figure (III.46), montrent comme précédemment que l'ajout de ce composé organique fait disparaître le pic de dissolution de l'acier et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques.

L'exploitation des courbes de Tafel tracées à différentes concentrations du composé bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphtalène) pyridine figure (III.47) a permis la détermination des différents paramètres électrochimiques tableau (III.16).

Ces résultats montrent qu'en présence de ce composé à faible concentration, la vitesse de corrosion a diminué par contre la résistance de polarisation a augmenté. Le taux d'inhibition augmente avec l'ajout de $5 \cdot 10^{-6}$ M de ce produit figure (III.48).

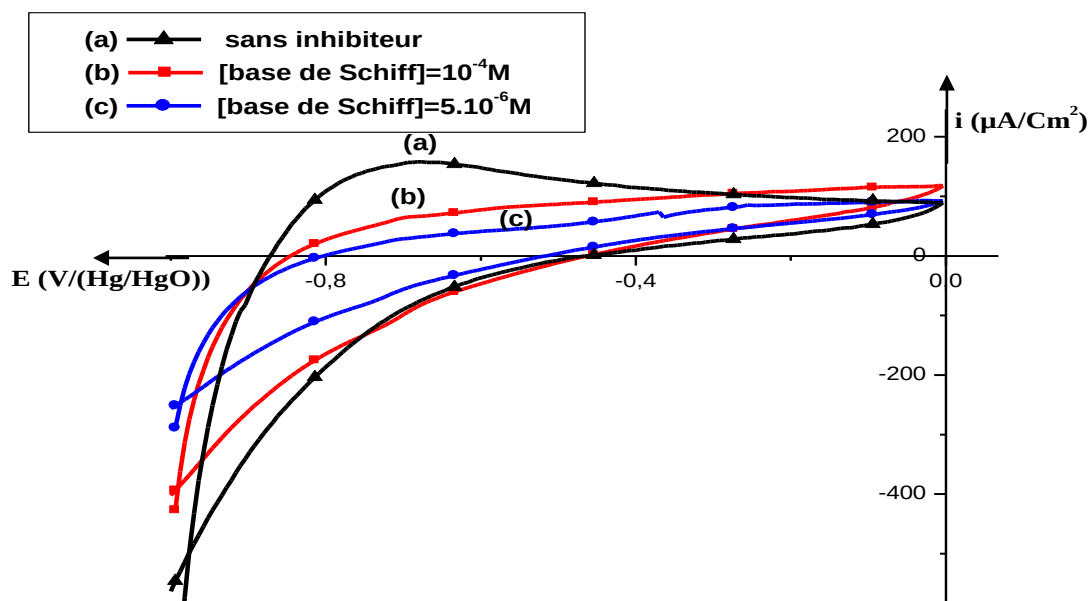


Figure (III.46): Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine et en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 .

Tableau (III.16): Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyiminométhyl naphthalène) pyridine et 0,8 M de Na_2SO_4 .

[base de Schiff]M	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{Acm}^{-2})$	$R_p(\text{KOhmcm}^2)$	$\tau_{\text{corr}}(\mu\text{m/an})$	$\tau_{\text{inhb}}(\%)$
10^{-4}	-837.4	12.5770	1.83	147.9	68.07
5×10^{-5}	-814.4	6.9506	2.79	81.29	82.354
5×10^{-6}	-837.9	4.2572	4.67	49.79	89.21
10^{-6}	-849.1	9.1076	3.01	106.5	76.88
10^{-7}	-907.5	17.367	0.96556	203	55.91

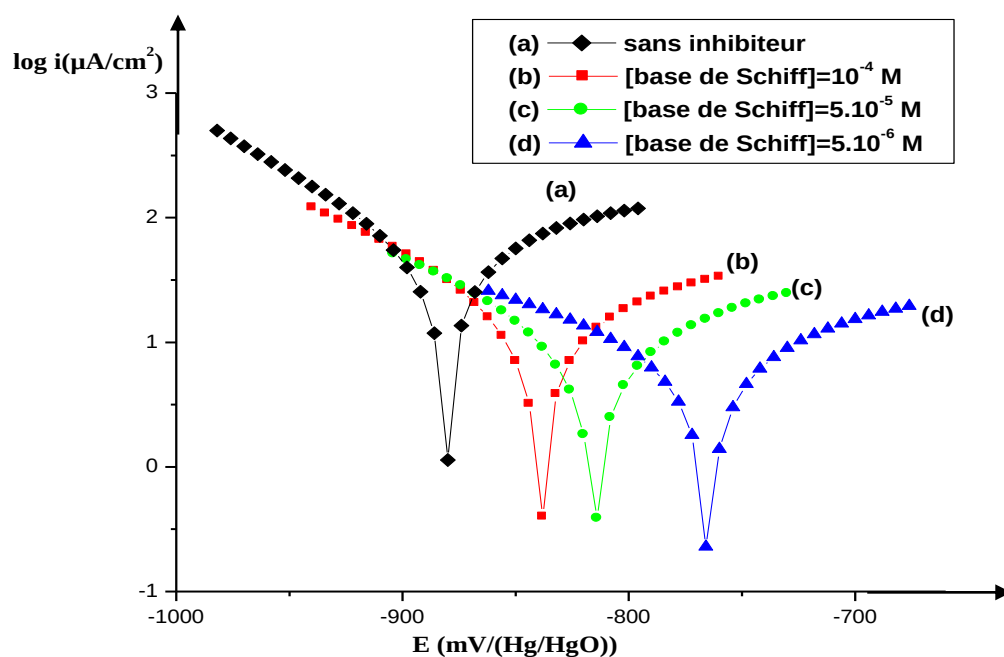


Figure (III.47): Courbes de Tafel obtenues à différentes concentrations en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0,8 M du Na_2SO_4 .

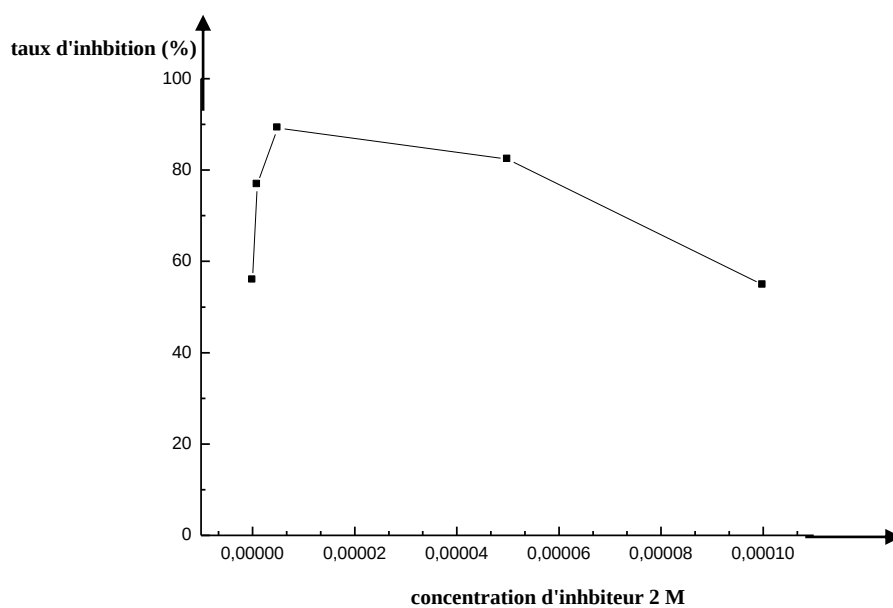


Figure (III.48): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration en bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0.8 M de Na_2SO_4 .

III.2.3.4. Etude de l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff en présence des ions sulfates et en fonction du temps d'immersion

Le tableau (III.17) représentant l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M en ions sulfates et en présence de différentes concentration en base de Schiff, montre que la valeur de la résistance de polarisation de l'acier de construction est plus élevée à une faible concentration 10^{-7} M d'inhibiteur rajouté et avec un temps d'immersion plus grand.

L'efficacité inhibitrice est meilleure si l'échantillon est immergé plus longtemps.

Tableau (III.17): Variation de la résistance de polarisation de l'acier de construction F10 dans l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M Na_2SO_4 et de différentes concentrations en base de Schiff à différents temps d'immersions.

[base de Schiff] M	La résistance de polarisation R_p (Ohm cm^2)				
	$t_{\text{imm}} = 0$	$t_{\text{imm}} = 8$	$t_{\text{imm}} = 16$	$t_{\text{imm}} = 24$	$t_{\text{imm}} = 30$
0	679.2	543	376.16	282.36	231.1
10^{-4}	1830	263.2	244.64	219.47	305.9
5.10^{-5}	2790	269.7	229.41	566.91	360.79
10^{-5}	1230	228.04	244.86	207.94	359.34
5.10^{-6}	4670	408.4	420.43	476.98	331.3
10^{-6}	3010	690.6	506.35	619.62	1480
10^{-7}	965.56	436.9	783.61	1160	1900

III.3. Etude comparative sur le degré d'efficacité inhibitrice du 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol en absence et en présence des ions agressifs (chlorures et sulfates)

La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus pour l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl méthyl) phénol, confirme son action inhibitrice importante à des concentrations faibles 10^{-5} et 10^{-6} M de ce produit ajouté en présence et en absence des ions agressifs (chlorures et sulfates) tableau (III.18). En général l'efficacité de l'inhibiteur phosphonique est meilleure en présence des ions chlorures qu'en présence des ions sulfates comme c'est illustré sur la figure (III.49).

Tableau (III.18): Taux d'inhibition du 4-mono (dihydroxyphosphonyl méthyl) phénol en présence et absence des ions agressifs.

[CPh]M	$\tau_{\text{inhib}} (\%)$		
	En absence	En présence Cl^-	En présence SO_4^{2-}
10^{-3}	27.16	86.23	78.52
5.10^{-4}	30.97	87.55	75.17
10^{-5}	52.88	87.10	87.47
10^{-6}	55.7	91.7	60.73

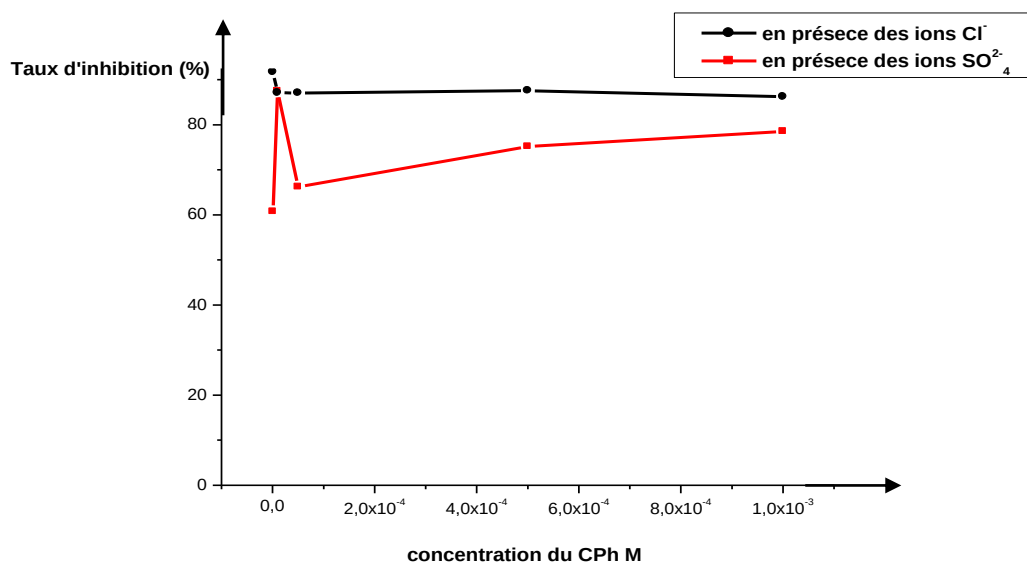


Figure (III.49): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur 4-mono (dihydroxyphosphonyl méthyl) en présence de 0.8 M de NaCl et de Na_2SO_4 .

III.4. Etude comparative sur le degré d'efficacité inhibitrice du bis2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphtalène) pyridine en absence et en présence des ions agressifs (chlorures et sulfates)

La comparaison du degré d'efficacité inhibitrice du bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphtalène) pyridine vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en absence et en présence des ions agressifs est présentée dans le tableau (III.19). Ce produit agit plus en présence des ions agressifs qu'en leur absence. Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour la concentration

$5 \cdot 10^{-6}$ M. L'efficacité du bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine est plus élevée en présence des ions chlorures figure (III.50).

Tableau (III.19): Taux d'inhibition de bis2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine en présence et absence des ions agressifs.

[base de Schiff]M	$\tau_{\text{inhib}} (\%)$		
	En absence	En présence Cl^-	En présence SO_4^{2-}
10^{-4}	56.15	85.77	68.07
5×10^{-5}	42.77	88.23	82.354
5×10^{-6}	33.90	92.04	89.21
10^{-7}	26.06	81.37	55.91

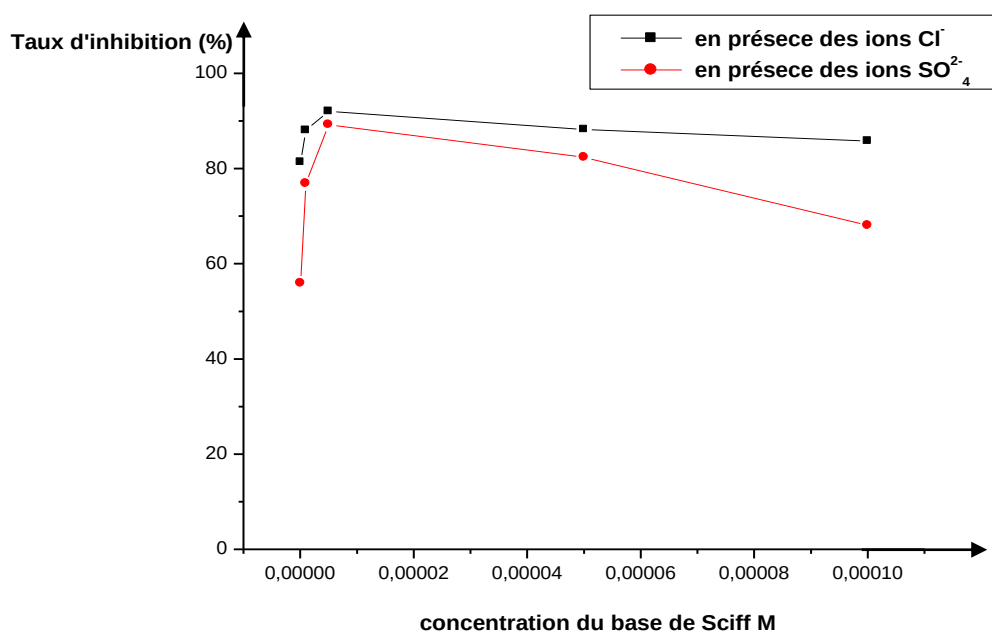


Figure (III.50): Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0.8 M de NaCl et de Na_2SO_4 .

III.5. Etude comparative sur le degré d'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs étudiés, phosphonique et base de Schiff en présence des ions les plus agressifs (les chlorures)

Les cyclovoltamogrammes (figure (III.51)) tracés à une concentration en inhibiteur égale 5.10^{-5} M et en présence de 0.8 M NaCl, montrent que l'intensité du pic de dissolution de l'acier F10 a diminué soit après l'ajout du composé base de Schiff ou le composé phosphonique.

Les tracés des courbes de Tafel correspondantes figure (III.52), visualisent la séquence des pouvoirs d'inhibition des deux produits étudiés. Il ressort que la base de Schiff est plus efficace que l'acide phosphonique dans ces conditions expérimentales. Cette différence de comportement peut être attribuée à la différence de structures des deux composés.

La présence des atomes d'azote et d'oxygène offre la meilleure adsorption par le biais des doublets électroniques libres et les liaisons covalentes qu'ils peuvent établir.

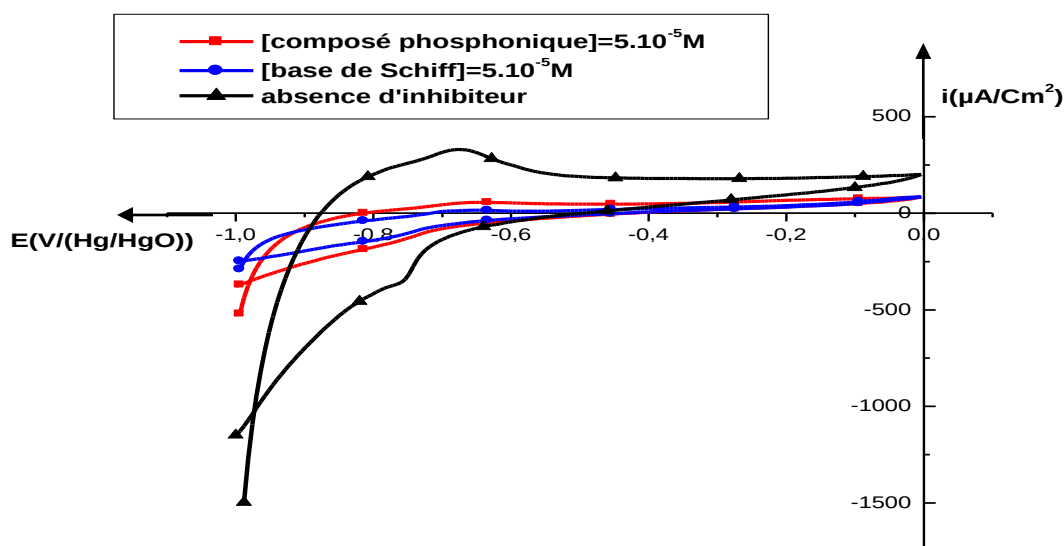


Figure (III.51): Courbes de polarisation de l'acier en absence et en présence de 5.10^{-5} M des deux inhibiteurs 4-mono (dihydroxy phosphonyl) méthyl phénol et bis 2,3 (2-hydroxyliminométhyl naphthalène) pyridine et en présence de 0.8 M de NaCl.

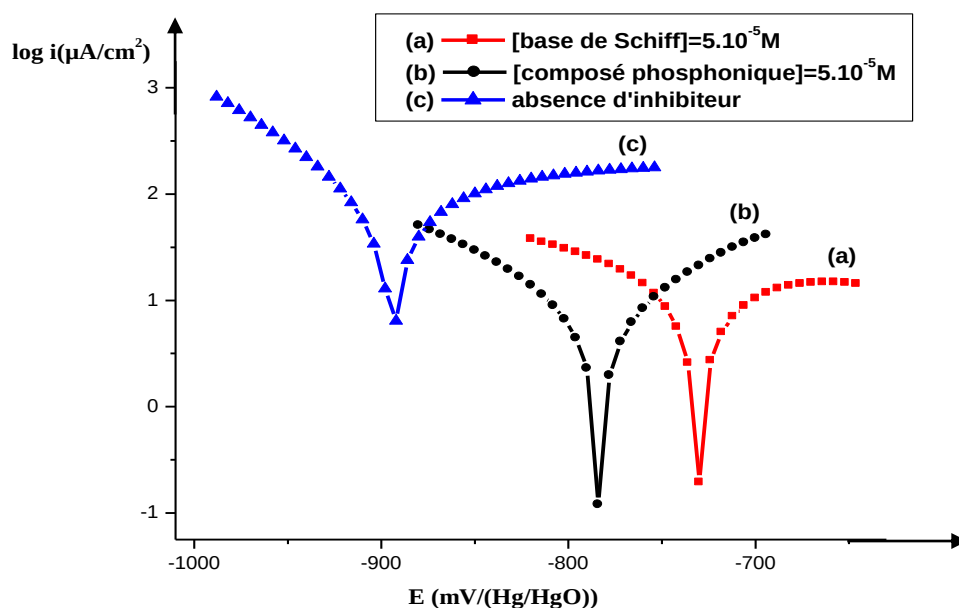


Figure (III.52): Courbes de Tafel obtenues pour les deux inhibiteurs à une concentration égale à 5.10^{-5} M et en présence de 0,8 M du NaCl.

La comparaison des résultats obtenus dans le tableau (III.20), permet de conclure que les deux composés (phosphonique et base de Schiff) sont de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier de construction F10 dans le milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé et en présence des ions chlorures.

Tableau (III.20): Taux d'inhibition des deux composés étudiés, le 4-mono (dihydroxyphosphonyl) méthyl phénol et le bis 2,3 (2-hydroxyl-iminométhyl naphthalène) pyridine en présence de 0.8 M de NaCl.

[CPh] M	τ_{inhib} (%)	[base de Schiff] M	τ_{inhib} (%)
10^{-3}	86.23	10^{-4}	85.77
5×10^{-4}	87.55	5×10^{-5}	88.23
10^{-4}	91.26	5×10^{-6}	92.04
5.10^{-5}	87.04	10^{-6}	88.06
10^{-5}	87.10	10^{-7}	81.37
10^{-6}	91.7	-	-

Le taux d'inhibition le plus élevé est noté pour la base de Schiff (92 %) correspondant à une concentration optimale de 5.10^{-6} M.

Ce résultat très important est expliqué par la forte adsorption de cette molécule sur les sites métalliques par l'intermédiaire des atomes (N, O) présents dans sa structure moléculaire.

Résumé

La corrosion des aciers d'armatures représente l'une des principales causes de destruction des ouvrages en béton. Les principaux facteurs de cette corrosion sont les agents agressifs (CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...) qui pénètrent dans les pores du béton contenant de l'oxygène et de l'humidité. Les moyens de lutte contre ce phénomène sont très variés.

L'utilisation des inhibiteurs (organiques et inorganiques) reste jusqu'à nos jours la méthode la plus intéressante de la protection contre la corrosion des armatures en aciers du point de vue efficacité et simplicité.

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité inhibitrice de deux composés organiques vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction F10 dans une solution basique simulant l'eau interstitielle du béton armé en absence et en présence d'ions agressifs tels que les chlorures et les sulfates.

Les paramètres électrochimiques et les caractéristiques de cette corrosion ont été déterminés par l'utilisation de voltamétrie cyclique dans ces conditions et à différents temps d'immersion.

Mots clés: Corrosion, les armatures dans le béton, inhibiteurs.

Abstract

The corrosion of reinforcing steels represents one of the principal causes of the destruction of the concrete construction. The principal factors of this corrosion are the aggressive agents (CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...) which penetrate in the pores of the concrete which contain oxygen and moisture.

There are several methods used to protect against this phenomenon. The uses of the inhibitors (organic and inorganic) remain till now the most interesting method of protection against the steel reinforced corrosion from the point of view of efficiency and simplicity. In our work we are interested in the study of the inhibiting efficiency of two organic components towards the corrosion of construction's steel F10 in simulated concrete pore basic solution, in the presence and the absence of aggressive ions such as chlorides and sulphates.

The electrochemical parameters and the characteristics of this corrosion were determined by the use of cyclic voltametry under these conditions and at various times of immersion.

Keys word: corrosion, the steel reinforced concrete, the inhibitors.

ملخص

يعتبر تآكل حديد البناء أحد الأسباب الرئيسية في تهديم أعمال الخرسانة و تعتبر الأيونات العدائية (CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...) من أهم مسببات هذا التآكل فهي تخترق فجوات الخرسانة التي تحتوي على غاز الأكسجين و الرطوبة. وسائل المكافحة ضد هذه الظاهرة متعددة و استعمال المثبطات (العضوية و غير العضوية) تبقى إلى يومنا هذا الطريقة المثلى لحماية حديد البناء وهذا من جانب الفعالية و البساطة.

في عملنا هذا نركز اهتمامنا على دراسة الفعالية التثبيطية لمركبين عضويين تجاه تآكل حديد البناء F10 في وسط قاعدي مماثل للخرسانة المسلحة في وجود و غياب الأيونات العدائية (Cl^- , SO_4^{2-}). في هذه الشروط و في أوقات مختلفة للغمس، تحدد الخصائص و المميزات الكهروكيميائية لهذا التآكل بواسطة الفولتمتري.

الكلمات المفتاحية: التآكل, الأيونات العدائية, الخرسانة, المثبطات.