

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Ingenieur

Département de Génie des Procédés

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Electrochimie

Par

M^{elle} : BELHADJ NADRA

THEME

**Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux
composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier
destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du
béton.**

Devant la commission d'examen

A.OURARI	Professeur	U.F.A Sétif	Président
D.ABDI	M.C	U.F.A Sétif	Examineur
F.BENGHANEM	M.C	U.F.A Sétif	Examineur
S.KERAGHEL	M.C	U.F.A Sétif	Rapporteur

ANNEE 2005

RESUME

La corrosion des aciers d'armature suite à la pénétration des chlorures est la principale cause de la détérioration rapide des structures en béton armé. Selon une estimation prudente, un investissement énorme serait nécessaire afin de réhabiliter l'ensemble des ouvrages qui sont actuellement dégradés . Par ailleurs, on estime qu'environ 20 % du coût total de réhabilitation des ouvrages est directement lié à la dégradation des ponts par la corrosion des aciers d'armature.

En raison des importants problèmes qu'elle peut engendrer, beaucoup d'efforts ont été déployés depuis quelques années afin de lutter contre la corrosion des d'armature. Il existe actuellement quelques moyens pour enrayer ou diminuer les dégats de la corrosion. Parmi ces moyens, on compte l'utilisation d'adjuvants chimiques et les inhibiteurs de corrosion.

Dans notre travail, on a étudié le comportement électrochimique par voltamétrie cyclique de l'acier ordinaire F10(6mm), dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature d'acier/béton) et d'examiné l'efficacité inhibitrice de corrosion de trois nouveaux composés organiques Imine base de schiff. Ce travail est réalisé en collaboration le professeur OURARI du laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de setif:

Les imines synthétisées et étudiées sont :

- **2,4di (2'-hydroxyphenyl imino) pentane (inhib(4))**
- **1,2di phenyl,1,2(2'-hydroxyphenyl imino) ethane (inhib(5))**
- **1,3di phenyl,1,3 (2'-hydroxyphenyl imino) propane (inhib(6)).**

Nous envisageons par cette étude de mettre en évidence l'influence de la structure notamment la nature des substituants et la longueur de la chaîne carbonée sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans les milieux basiques chlorurés.

Le travail comporte deux parties essentielles. La première concerne la synthèse et la caractérisation de ces produits et la seconde est réservée à l'étude du pouvoir inhibiteur des molécules envisagées .

Les méthodes électrochimiques que nous avons utilisées nous ont permis d'apprécier le comportement de l'acier F10 en milieux simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de chlorures et de déterminer les taux d'inhibition appréciables de ces nouvelles molécules. Cependant les résultats obtenus restent insuffisants pour expliquer les processus d'inhibition. Néanmoins ils ouvrent une perspective d'utiliser ce type de composés en faibles concentrations dans le secteur du bâtiment et travaux publics.

INTRODUCTION

La corrosion des aciers d'armature suite à la pénétration des chlorures est la principale cause de la détérioration rapide des structures en béton armé. Selon une estimation prudente, un investissement de l'ordre de 100 milliards de dollars serait nécessaire afin de réhabiliter l'ensemble des ouvrages qui sont actuellement dégradés [1]. Par ailleurs, on estime qu'environ 20 % du coût total de réhabilitation des ouvrages est directement relié à la dégradation des ponts par la corrosion des aciers d'armature.

En raison des importants problèmes qu'elle peut engendrer, beaucoup d'efforts ont été déployés depuis quelques années afin de lutter contre la corrosion dans le béton.

Il existe actuellement quelques moyens pour enrayer ou diminuer les dégâts de la corrosion, parmi ces moyens, on compte l'utilisation d'adjuvants chimiques et des inhibiteurs de corrosion [2,3].

Les recherches conduites sur la corrosion de l'acier dans les milieux acides et basiques ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structure des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre [4,5]. L'action inhibitrice consiste en l'adsorption de ces composés organiques sur la surface du métal par les groupements fonctionnels. Il en résulte une diminution de la cinétique de la réaction anodique et / ou cathodique responsable de la corrosion du métal [6,7].

Nombreux composés organiques [8- 10] ont été proposés pour améliorer la protection des métaux par inhibition. Les composés mono et poly fonctionnalisés tels que les nitrites de sodium les monofluorophosphates et les amino-phénol, décrits dans la littérature mettent en avant leur efficacité inhibitrice ainsi que leurs grand pouvoir d'adsorption sur la surface du métal [11,12].

Les études montrent que l'adsorption dépend principalement de la structure chimique de l'inhibiteur, sa nature, la surface et la composition de l'acier. Ainsi de nombreux travaux consacrés à l'inhibition de l'acier par des composés organiques ont aboutis à de bons résultats : N - cyclohexil-benzothiazole - sulphenamide (NCBSA) dans une solution alcaline NH_3 , et 5% en HCl [13], les benzoates[14,15]. Un mélange de benzoates et gluconate, et benzoate et acétate présente aussi une efficacité inhibitrice importante contre la corrosion de l'acier au carbone [16,17].

Récemment, une étude a été effectuée au laboratoire, pour examiner l'efficacité inhibitrice de deux amines aromatiques (4,4'- bis(dimethyl amino) diphenyl ether et

4,4'- bis(dimethyl amino) diphenyl méthane) et deux acides phosphoniques(ortho-mono(dihydroxy phosphonyl methyl) et ortho-mono(dihydroxy phosphonyl methyl),6-nitro,4-methyl phénol) [18]. Les résultats obtenus ont été satisfaisants et ont montré que les amines porteuses d'atomes donneurs d'électrons sont meilleurs inhibiteurs que leurs homologues et que les phosphonates. C'est dans une perspective de poursuivre ce travail que notre étude est effectuée.

Le but de ce présent travail est l'étude du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique de l'acier F10(6mm), dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature d'acier/béton) et d'examiner l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en question par trois nouveaux composés organiques Imine bases de schiff . La synthèse est effectuée par collaboration avec le professeur OURARI du laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de Setif:

Les produits étudiés sont :

- **2,4 bis (2'-hydroxyphenyl imino) pentane (inhib (4))**
- **1,2 bis phenyl, 1,2(2'-hydroxyphenyl imino) ethane (inhib(5))**
- **1,3 bis phenyl,1,3 (2'-hydroxyphenyl imino) propane (inhib(6))**

Nous envisageons par cette étude de mettre en évidence l'influence de la structure notamment la nature des substituants et la longueur de chaîne carbonée sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 dans les milieux basiques chlorurés.

Le travail comporte deux parties essentielles, la première concerne la synthèse et la caractérisation de ces produits et la seconde partie est réservée à l'étude du pouvoir inhibiteur des molécules envisagées.

Les méthodes électrochimiques que nous avons utilisées nous ont permis d'apprécier le comportement de l'acier F10 en milieux simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de chlorures et de déterminer les taux d'inhibition appréciables de ces nouvelles molécules. Cependant les résultats obtenus restent insuffisants pour expliquer les processus d'inhibition. Néanmoins ils ouvrent une perspective d'utiliser ce type de composés en faibles concentrations dans le secteur du bâtiment et travaux publics.

CHAPITRE (I)

GENERALITES

I.1-GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1.1- Introduction

La corrosion est depuis toujours un mal mystérieux, associant l'effet d'un milieu, ou l'un de ses composants, et de l'oxygène sur un métal. Diverses formes de dommages apparaissent selon les causes, la nature, la structure des matériaux et selon la morphologie de cette corrosion. On distingue :

- Corrosion par l'air, l'oxygène, par l'atmosphère, l'eau de mer ou les sols, par Les acides, les bases ou les sels, par les bactéries ou les moisissures, ou encore par tous milieux agressifs
- Corrosion du fer, des aciers ou des fontes, du cuivre, des bronzes ou des Laitons, etc.
- corrosion uniforme, caverneuse, par piqûres, fissurante, etc.

Dans la réalité, il faut donc soigneusement distinguer l'analyse d'un problème de corrosion, et l'analyse des phénomènes de corrosion eux-mêmes. Or ces derniers ne peuvent être présentés que dans une **approche électrochimique**, car c'est précisément là le fondement de la corrosion aqueuse [19].

I.1.2- Définition de la corrosion [19].

La corrosion est la dégradation d'une substance, (en particulier d'un métal ou d'un alliage), provoquée par l'action chimique d'un milieu ambiant liquide ou gazeux , et pouvant aller jusqu'à sa destruction partielle ou totale. L'étude détaillée du phénomène de corrosion nécessite la connaissance de deux réactions partielles ; l'une anodique et l'autre cathodique .



Pour qu'un métal puisse se corroder, il est nécessaire que la solution dans laquelle il est placé, contienne un agent oxydant. Le potentiel d'équilibre de la réaction (2) (E_c) doit être supérieur au potentiel d'équilibre anodique (E_a)[20], donc $E_c > E_a$. Les potentiels d'équilibre des réactions anodique et cathodique sont donnés par la relation de NERNST :

$$E_a = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}] \quad (3)$$

$$E_c = E_{OX/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \log ([OX] / [Red]) \quad (4)$$

I.1.3- Types de corrosion

3.1- Corrosion chimique [21]

La corrosion chimique d'un métal n'est autre que sa destruction spontanée suivant les mêmes lois qui régissent l'évolution des réactions chimiques classiques .

3.2- Corrosion électrochimique [21]

La corrosion électrochimique est le type de corrosion le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux . Elle résulte de l'attaque d'un métal par un électrolyte susceptible de conduire le courant par déplacement d'ions.

I.1.4- formes de corrosion

Dans l'industrie on rencontre plusieurs formes de corrosion, les neuf catégories proposés sont les suivantes :

4.1- Corrosion uniforme [23]

La corrosion uniforme correspond à une perte de matière, plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette forme de corrosion se rencontre surtout sur les métaux exposés aux milieux acides.

4.2- Corrosion galvanique [23]

La corrosion galvanique appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Ainsi la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

4.3- Corrosion caverneuse [23]

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique, dite d'aération différentielle ou on observe une attaque sélective du métal dans les fentes et les endroits peu accessibles à l'oxygène.

4.4- Corrosion par piqûres [24]

La corrosion par piqûres, très dangereuse est produite par l'action de certains anions agressifs sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince .Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres.

4.5- Corrosion inter granulaire [25]

La corrosion inter granulaire consiste en une attaque sélective aux joints de grains. Souvent il s'agit de la présence de phases intermétalliques qui précipitent lors d'un traitement thermique.

4.6- Corrosion sélective [24]

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse.

4.7- Corrosion par érosion [24]

La corrosion par érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

4.8- Corrosion sous contrainte [26]

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal, résultant à la fois d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique

4.9- Corrosion bactérienne [27]

Certains métabolismes bactériens s'avèrent être extrêmement étonnants. On connaît ainsi des bactéries produisant de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfureux (H_2S), d'autres produisent des sels ferriques concentrés, d'autre produisent ou consomment des nitrates ou des nitrites, etc. Par voie microbiologique, elles peuvent donc tout autant produire des agents

corrosifs que consommer des composés favorables (inhibiteurs de corrosion, agents passivants).

I.1.5- Principaux facteurs de corrosion : [29,30]

5.1- Facteurs liés au milieu :

- Composition du liquide environnant
- Effet de l'oxygène
- Effet du pH
- Effet de la température

5.2- Facteurs liés au métal [31]

5.2.1-Traitement thermique :

Il faut noter que deux alliages de même type, dont les diagrammes d'équilibre Thermiques sont semblables, peuvent avoir un comportement vis-à-vis de la Corrosion très différente, parce qu'un même traitement thermique ne conduit pas Dans les deux cas à une même structure.

5.2.2-Traitement mécanique :

Il s'agit des traitements mécaniques faits dont le domaine d'élasticité du matériau qui le déforment. Cet effet favorise le phénomène de corrosion.

I.1.6-Méthodes générales de protection : [32]

- Prévention par une forme adaptée des pièces
- Prévention par choix de matériaux
- Prévention par revêtement métallique, peinture
- Protection électrochimique (cathodique, anodique).
- Protection par les inhibiteurs

I.2- NOTIONS THEORIQUES SUR LE BETON ET LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON ARME

I.2.1 –Introduction

L'apparition des premiers bétons se situe à la fin du premier quart du XIX ème siècle lorsque la chaux hydraulique liant utilisé jusqu'alors est remplacée par le ciment Portland.

C'est vers 1870 que l'on introduit des barres d'acier dans le béton afin de compenser sa faible résistance à la déformation et plus particulièrement à la traction ainsi le béton armé est né.

Ce n'est cependant que vers 1900 que ce dernier remplace peu à peu les structures métalliques dans la construction d'ouvrage de génie civil. Les défaillances par corrosion des éléments en béton armé est un enjeu économique important car cette pathologie affecte un nombre important d'ouvrages, en environnement marin et urbain, il est de plus en plus nécessaire de réaliser une réévaluation de l'ouvrage afin d'identifier la marge de sécurité résiduelle et de concevoir des solutions de réparation.

Dans un béton sain, l'acier est dans un état passif. La pénétration des agents agressifs externes est nécessaire pour amorcer la corrosion, dans les situations courantes, il s'agit de la carbonatation, l'expansion par les sulfates et de la pénétration des ions chlorures..

I.2.2- Notion sur le béton et la corrosion des structures métalliques dans le béton

I.2.2.1- Notion sur le béton

1.1- Composition du béton [33, 34] : Le béton est obtenu en incorporant du ciment (environ 300 kg par m³ de béton) à un mélange de sable et graviers de diverses Granulométries, le tout additionné de 150 à 175 litres d'eau.

***Le ciment :** Il existe plusieurs sortes de ciment offrant des caractéristiques différentes, le plus usuel est le ciment dit "Portland", il est issu de la cuisson à haute température d'un mélange d'environ 2/3 de silicate de calcium (roche calcaire), le reste étant composé principalement d'oxydes de fer et d'oxydes d'aluminium. L'hydratation des silicates de calcium provoque le durcissement du mélange (la pâte de ciment) .

*** Eau de gâchage :** L'eau intervient par ses propriétés physico-chimiques à toutes les étapes de la vie du béton. Elle confère à ce matériau une plasticité qui permet son écoulement et son moulage, assure ensuite l'hydratation du ciment et participe à la cohésion du matériau durci. L'eau peut être un facteur de dégradation si elle contient des ions agressifs.

*** Adjuvant :** L'adjuvant est un produit ajouté en très faibles quantités aux bétons (une dose inférieure à 5 % du poids de ciment) avant et pendant le coulage soit à l'état frais, ou pendant la prise et le durcissement, soit à l'état durci dans le but d'améliorer certaines de leurs propriétés (malléabilité, les propriétés mécaniques et plus rarement les qualités protectrices). Il peut être un composé chimique organique (plastifiants réducteurs d'eau, fluidifiants, entraîneurs d'air) ou inorganique (accélérateurs ou retardateurs de prise et de durcissement.

* **Les granulats** : Les granulats sont des matériaux granulaires qui sont agglomérés par un liant, constituent le squelette du béton. Ils ne réagissent pas avec le liant et ne participent à la résistance du béton que par la compacité qu'ils confèrent à celui-ci.

1.2- L'eau interstitielle du béton [35] : La structure du béton durci comporte des pores de différentes dimensions. Ces pores renferment une phase aqueuse appelée eau interstitielle fortement alcaline ($\text{pH} = 13,5$), ce qui passive normalement les armatures du béton. L'hydratation du ciment entraîne une modification de la composition de la phase liquide interstitielle en fonction du temps **figure 1**.

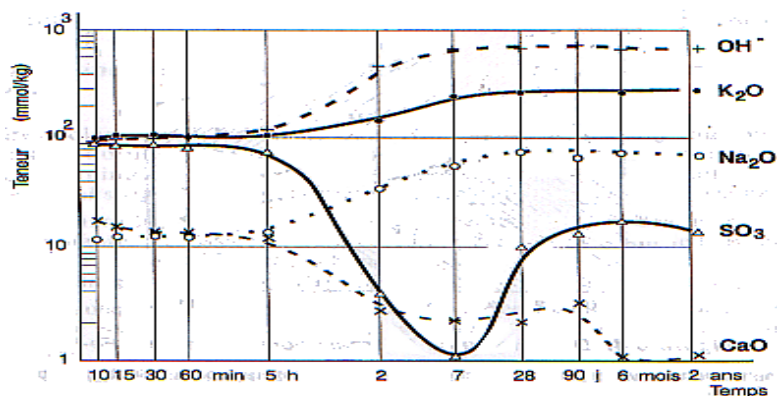


Figure 1 : Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse d'une pâte de ciment en fonction du temps [35]

I.2.2.2- Corrosion des structures métalliques dans le béton

La corrosion des aciers dans le béton armé est une des causes principales de sa dégradation, c'est un phénomène électrochimique dont le principe est la formation de micro piles à la surface du métal. A la réaction d'oxydation du fer correspond la réduction de l'oxygène contenu dans les pores du béton non étanche et remplis d'eau interstitielle.

Les armatures sont naturellement protégées par le ciment qui libère une solution basique en s'hydratant, et tant que le pH est basique (11-12), l'acier des bétons armés est passivé [36], il est donc évident que le pH de la solution joue un rôle important dans les phénomènes de corrosion chose démontrée par les diagrammes de POURBAIX, représentant le potentiel réversible (d'équilibre), calculé par l'équation de NERNST, en fonction du pH [37] **figure 2**.

Dans un milieu aqueux contenant des sels dissous (chlorure, carbonate, nitrates,...) et tout enrichissement du milieu aqueux interstitiel ou atmosphérique humide par ce type de composés, représente un risque de dégradation des armatures métalliques par diffusion de ces composés à travers les capillaires du béton ou fissures éventuelles. Une fois la corrosion initiée, celle-ci peut se propager sous différentes formes localisée, ou généralisée, entraînant une diminution de l'adhérence entre l'acier et le béton.

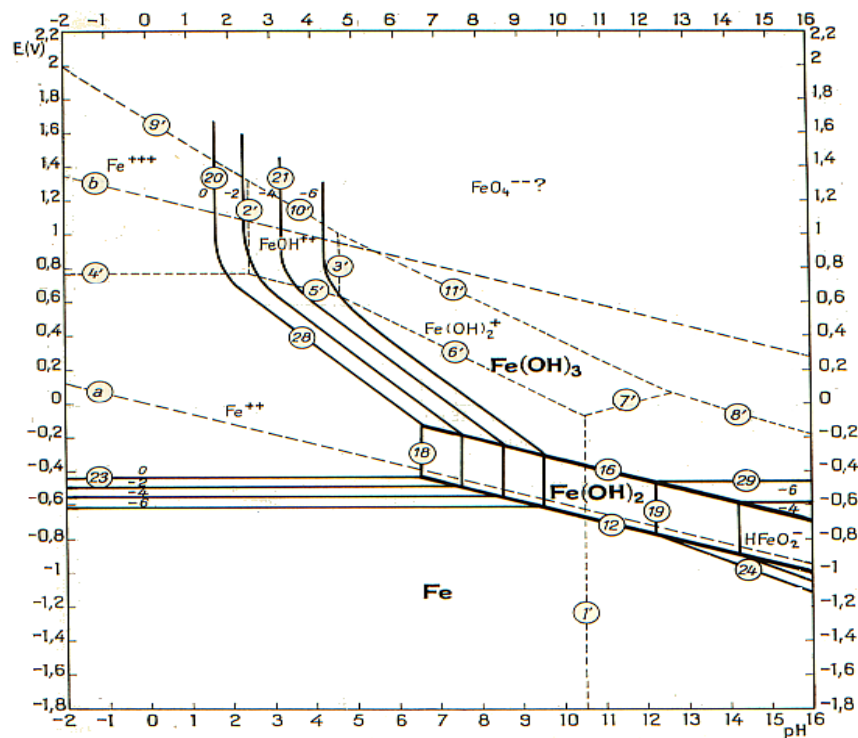


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H₂O à 25°C [37]

2.1- Mécanisme de corrosion des armatures du béton [38] : La corrosion de l'acier se déroule suivant deux étapes distinctes, une phase d'amorçage "I" et une phase de propagation "II". Le passage de l'une à l'autre correspond à la « dépassivation » de l'acier **figure 3 point (A)**. La phase de propagation de la rouille conduit à la fissuration puis à la destruction de l'enrobage **figure 3 point (D)**.

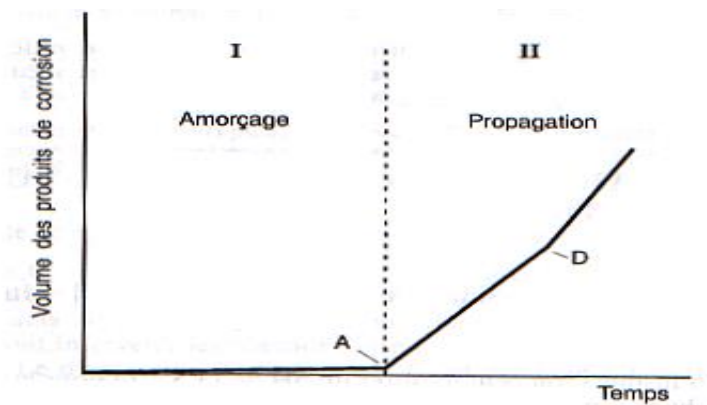


Figure 3 : Schéma cinétique de la corrosion des armatures du béton. [38]

a) Amorçage de la corrosion des armatures [38] : La corrosion des armatures commence lorsque les produits passivants formés à leurs surfaces ne les protègent plus (dé passivation), car ils deviennent plus poreux. Un premier critère d'amorçage de la corrosion correspond donc à la modification de la nature de ces produits. Ce processus passe par des stades intermédiaires qui donnent des produits plus ou moins stables, les " rouilles vertes " **Figure 4, Figure 5.**

Un critère, plus opérationnel, correspond à la modification significative de la vitesse de dissolution métallique (changement de l'activité de la corrosion). 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.

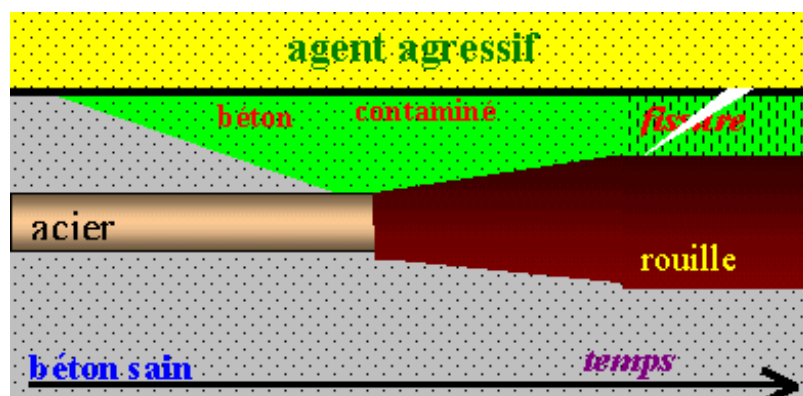


Figure 4: Illustration de la corrosion de armatures [38]

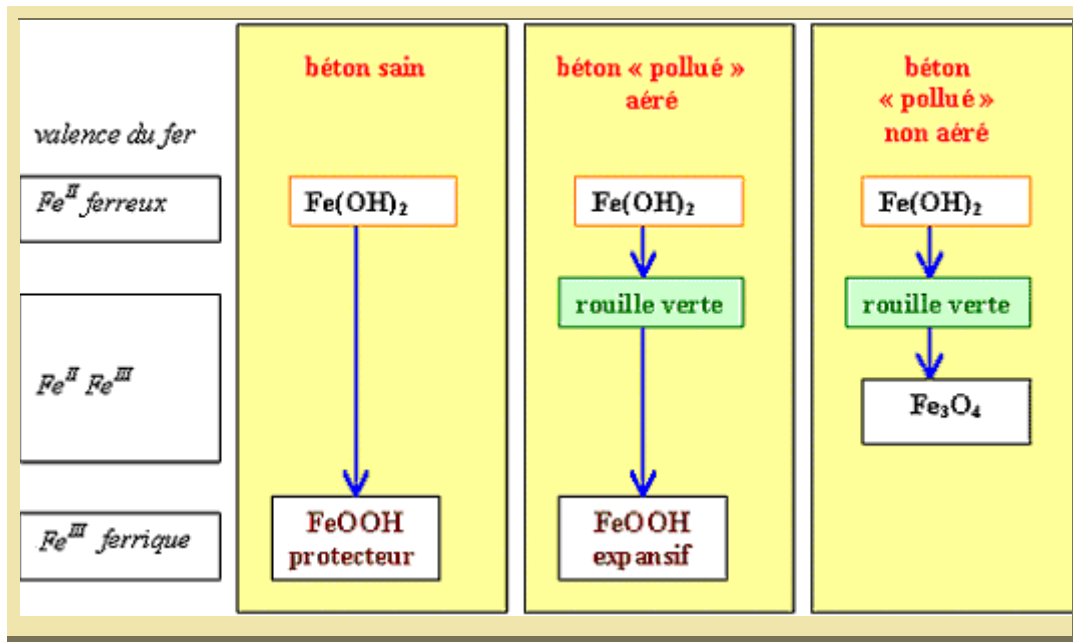


Figure 5: Formation des produits de corrosion du fer, dans un béton sain ou " pollué " (par des chlorures ou carbonates) [38]

b) Développement de la corrosion [38] : Cette deuxième phase, baptisée propagation, consiste en 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 des sulfates. Les produits protecteurs, comme l'hydroxyde ferreux **Fe (OH)₂**, la " rouille verte " ou la magnétite, restent stables et ont une faible épaisseur, par contre, les produits qui n'arrêtent pas la corrosion se développent au cours du temps comme la rouille classique de couleur rougeâtre instables **Figure 6** .

Dans un béton plutôt poreux et humide, ces produits traversent l'enrobage et finissent par tacher la surface du parement, dans le cas plus classique, d'un béton relativement sec, les produits de corrosion gonflent en déformant fortement l'enrobage et sous l'effet d'une pression, finissent par fissurer le béton ou par provoquer des éclatements (épaufrures). La diminution de section de l'armature et le gonflement simultané de la rouille entraînent une diminution plus ou moins notable de l'adhérence entre l'acier et le béton.

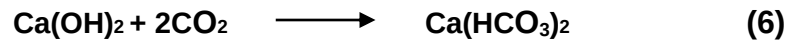
Un certain nombre de paramètres communs aux deux étapes influe sur la cinétique du phénomène; la perméabilité du béton, l'épaisseur d'enrobage.

2.2- Les facteurs qui influents sur la corrosion des armatures de béton

a) **Influence du gaz carbonique [38,39]** :La carbonatation est un phénomène chimique présent dans l'épiderme du béton tout au long de sa vie. La combinaison de l'hydrate de chaux (contenu dans le ciment) et de l'acide carbonique de l'air forme du calcaire en libérant de l'eau (**Figure 6**).



Cette réaction, catalysée par l'humidité atmosphérique progresse de l'extérieur vers l'intérieur du béton et provoque la neutralisation progressive de l'alcalinité du ciment entourant l'armature, le pH du béton baisse $\text{pH} < 9$ et la corrosion aciers commence **Figure7**. Par ailleurs, l'eau chargée de gaz carbonique donne naissance à un acide faible (H_2CO_3 : acide carbonique) et attaque la chaux et le carbonate de chaux suivant les réactions :



A partir d'une distance de 25 à 30 μm à l'intérieur du béton, il n'y a plus d'échange gazeux aux dépôts de calcaire de la pâte du ciment, le pH reste stable à une valeur d'environ 11 et la corrosion ne se manifeste plus **Figure 8**.



Figure 6 : Carbonatation et éclats de béton dus à la corrosion des aciers [39]



Figure 7 : Armatures localement fortement corrodées [39]

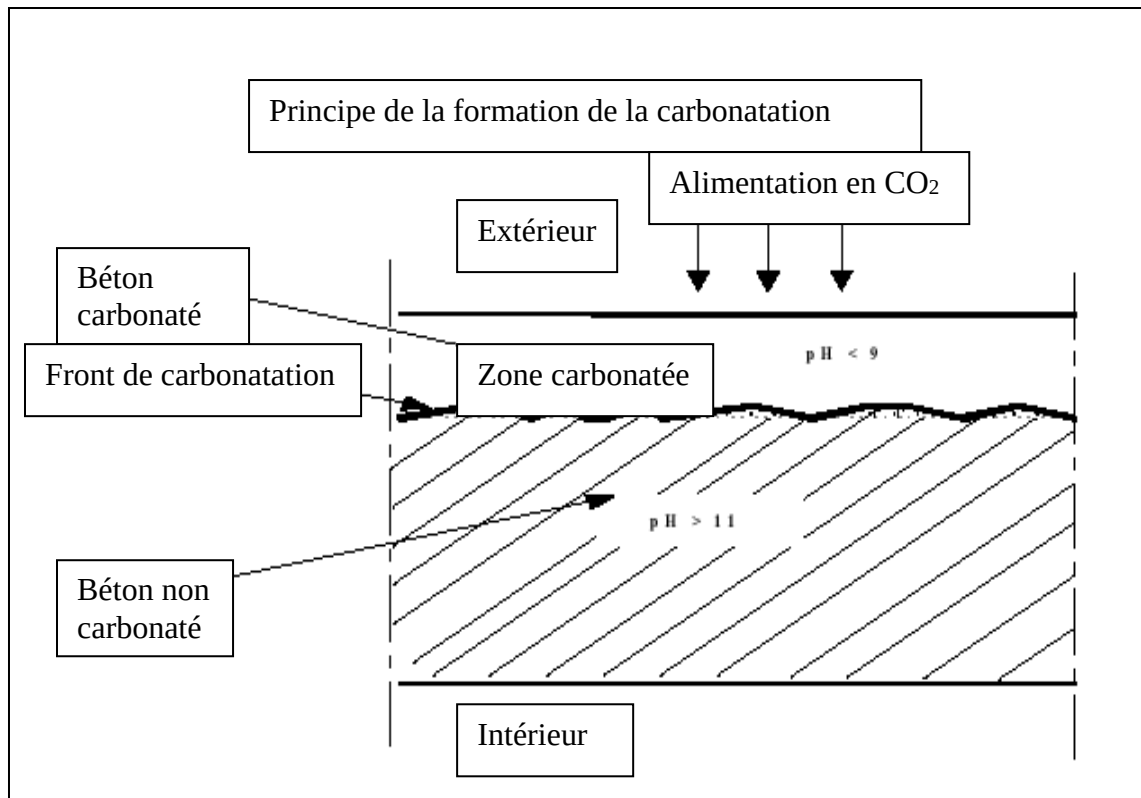


Figure 8 : Coupe théorique d'un mur en béton [39]

Des techniques d'investigation sont utilisées on compte : l'observation visuelle directe, La mesure du pH par contact avec des réactifs ; cette méthode consiste à rompre un échantillon de béton et à répandre sur la face de rupture une solution alcoolique de phénophtaléine qui sert d'indicateur coloré. Pour un pH de l'ordre de 9, on observe le virage de l'indicateur, la partie superficielle carbonatée reste incolore, alors que la partie interne non transformée prend une coloration rose

Figure 9.

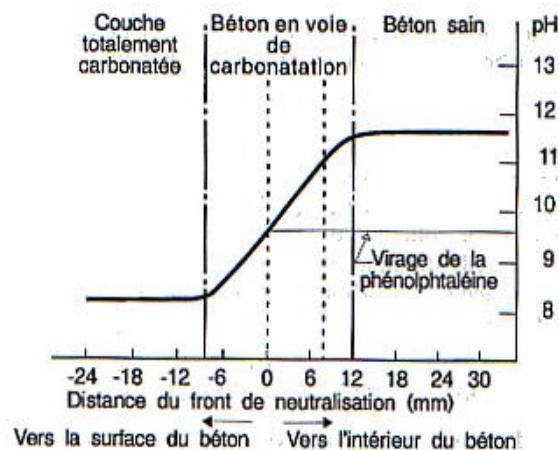


Figure 9 : Gradient de pH au niveau du front de carbonatation [39]

a)-Méthodes d'assainissement et actions préventives :

*** Carbonatation avec éclats et armatures apparentes**

- 1) Lavage, bouchardage, hydro démolition du béton afin de détacher toutes les Parties non solidaires de l'ensemble.
- 2) Décapage par sablage des armatures, couper celles très corrodées.
- 3) Protection des fers par un revêtement alcalin.
- 4) Réalisation de l'adhérence à la structure par l'emploi de mortiers de résine.
- 5) Application d'un enduit de finition micro perméable et éventuellement D'une peinture microporeuse

a)-2- Actions préventives :

Parmi les actions préventives est d'assurer une distance de 30 mm entre les armatures et les faces du béton. Pour des ouvrages particuliers en milieux très exposés, il est possible d'utiliser des armatures zinguées, revêtues de composés époxydiques ou en acier inoxydable.

a)-3- Facteurs influant sur la carbonatation :

La nature du ciment, le dosage en eau et ciment, la mise en oeuvre et le milieu ambiant sont des facteurs très influant sur la carbonatation.

b) Influence des ions chlorures [40,41] : L'étude du fer et des aciers en présence des chlorures à faibles concentrations, révèle que ces derniers, rompent la passivité, et entraînent la formation de piqûres à la surface du métal **Figure 10** pour un taux en chlorures correspondant au rapport $[Cl^-] / [OH^-] \geq 0,6$ [42].



**Figure 10 : Piqûres des aciers avec forte diminution de section
(Pont près de Vallorbe, VD Suisse) [41]**

Les ions chlorures, rendent l'inhibition difficile à obtenir et leur présence nécessite une plus grande concentration en inhibiteurs. Il existe une relation entre la concentration en ions chlorures d'une solution et la concentration en ions inhibiteurs nécessaires à la prévention de la corrosion, **$\log [\text{Cl}^-] \propto \log [\text{inhibiteurs}]$** [43]. La migration des ions chlorures vers le fond d'une piqure, sous l'effet du champs électrique augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité, c'est un phénomène autocatalytique, une fois formée la piqure crée des conditions favorable à sa croissance [44]. En milieu basique, les ions du fer, dissout passe à l'état d'hydroxyde cependant, en présence des ions chlorures, le processus n'est pas suivi d'une passivation. La théorie d'adsorption [45] montre que les ions chlorures s'adsorbent à la surface du métal compétitivement à l'oxygène dissous ou aux anions hydroxydes. De très faibles concentrations de chlorure, à peine supérieure à 0,01 % modifierait la morphologie de la couche passive en donnant le composé FeOOH , puis des ions complexes instables FeCl_3 qui consomment les ions OH^- selon la réaction :



Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques et sont consommés par la réduction de l'oxygène, ce processus conduit à une diminution du pH et à un recyclage des ions chlorures

figure 11.

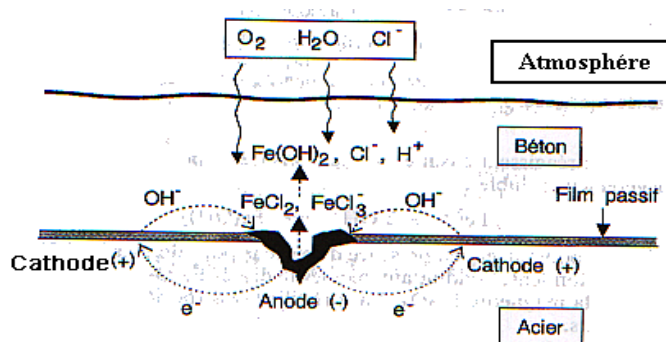


Figure 11 : Corrosion électrochimique en présence de chlorure [45]

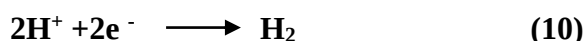
Les sources des chlorures dans le béton peuvent être de provenance interne (adjuvants chimiques (CaCl_2) utilisé comme accélérateur d'hydratation, certains granulats (sable de mer, l'eau de gâchage), ou bien de provenance externe (chlorure dans l'eau de mer, dans l'eau souterraine et sels de déverglaçage). Beaucoup d'études empiriques ont été effectuées, visant à déterminer la teneur critique en chlorures [44, 46,47], des études menées par le “ **Building Research Establishment**” ont abouti aux constatations suivantes **tableau I.1** .

Total des Chlorures (%-mass e de ciment)	Risque de corrosion
< 0.2	Négligeable
0.2 to 0.4	Bas
0.4 to 1.0	Moderé
> 1.0	Elevé

Tableau I.1: Concentration critique de chlorures

c) Influence des ions sulfates : L'action des sulfates sur les métaux est très peu étudiée comparativement aux ions chlorures. D'ailleurs, ils ont été longtemps considérés comme des agents non corrosifs [47].

d) Influence de l'oxygène [48,42] : La corrosion de l'acier par l'eau pure est possible mais de cinétique très lente. En effet, la seule espèce chimique réductible est constituée par les ions H^+ qui se trouvent en équilibre avec l'eau et les ions hydroxyles :



Tandis que, en contact de l'atmosphère l'eau contient une certaine quantité de gaz dissous en équilibre avec l'air en particulier l'oxygène (4-8 mg / l) [49] , dont le pH est toujours voisin de 7 dans les conditions normales, et dans l'eau saturée d'air, la vitesse de corrosion initiale peut atteindre une valeur d'environ 100mg/dm². jour [50].

e) Influence de L'humidité et la température : La propagation de la corrosion dépend de deux paramètres primaires; l'humidité et la température à laquelle est soumis le béton. Le degré d'humidité joue un rôle majeur sur la résistivité du béton, en passant de 100 à 20 % d'humidité, la résistivité est multipliée par un facteur voisin de 100. Un béton peu perméable, freine l'accès de l'oxygène [51], et pratiquement au-dessous de 75-80 % d'humidité, la vitesse de corrosion reste à un niveau modéré [52].

f) Influence de la fissuration du béton [53]: Il est certain que l'existence de fissures macroscopiques dans le béton d'enrobage facilite l'accès du dioxyde de carbone, des chlorures **figure 12** et de l'oxygène qui par sa facilité de pénétration à l'intérieur de la fissure oxyde le métal, ce qui conduit rapidement à des corrosions localisées. En outre, le fond de fissure est souvent saturé en eau et cette zone humide provoque une migration des ions OH^- jusqu'aux abords de la surface extérieure de la fissure, ce qui contribue à élever le pH, et repassiver l'endroit attaqué et stabiliser ainsi la corrosion.

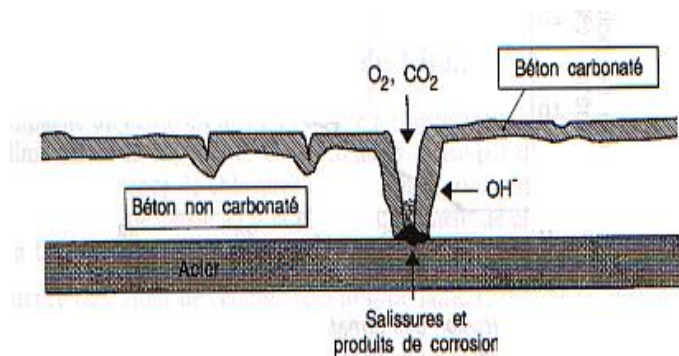
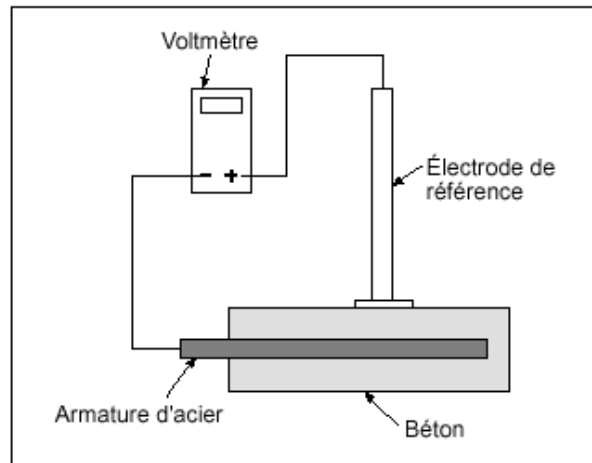


Figure 12 : Corrosion des armatures en présence de fissures [53]

2.3- Mesure de la corrosion des armatures dans le béton

L'évaluation de l'état des structures en béton armé est la première étape du processus de remise en état et de prévention. Parmi les techniques utilisées :

*** Relevé de potentiel par demi pile [54,55] :** La façon la plus simple d'évaluer le degré de corrosion de l'acier est de mesurer son potentiel de corrosion. Pour ce faire on mesure par un voltmètre la différence de potentiel entre une électrode de référence cuivre sulfate de cuivre (Cu/CuSO_4) placée à la surface du béton, branchée à la borne positive du voltmètre et l'armature d'acier située en dessous à la borne négative **Figure 13**.



**Figure 13 : Schéma de principe de la technique du relevé de potentiel par
Demi pile [55]**

Normalement, plus le relevé de potentiel est négatif, plus la probabilité de corrosion est grande, sauf que de nombreux facteurs peuvent rendre les relevés plus positifs ou négatifs, parmi ces facteurs :

***Carbonatation :** La carbonatation du béton provoque une diminution de la valeur du pH à l'interface acier béton et une plus grande corrosion de l'acier. Dans ce cas le relevé du potentiel par demi pile sera plus négatif.

*** Concentration en ions chlorure :** Une augmentation de la concentration en ions chlorure entraîne une importante augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier. Le potentiel de corrosion devient alors beaucoup plus négatif.

*** Utilisation d'inhibiteurs de corrosion :** La variation du potentiel de corrosion peut être positive ou négative selon que l'on utilise un inhibiteur anodique ou cathodique. Il existe aussi ce qu'on appelle des inhibiteurs de corrosion mixtes, ils peuvent provoquer une variation négative ou positive du potentiel de corrosion de l'acier et réduire de façon importante la vitesse de celle-ci.

*** Armatures revêtues d'époxy ou galvanisées :** Le relevé de potentiel par demi pile ne convient pas lorsqu'il s'agit d'évaluer la corrosion des armatures revêtues d'époxy ou galvanisées, l'enduit d'époxy n'assure pas une connexion électrique valable. Dans le cas d'un métal galvanique (normalement du zinc), le relevé que l'on obtient n'est pas celui du potentiel de corrosion de l'armature d'acier mais celui du potentiel combiné de l'acier et du zinc.

*** Systèmes de protection cathodique ou courants vagabonds :** Un système de protection cathodique sous tension ou des courants vagabonds peuvent fausser complètement les relevés

de potentiel par demi pile. Avant de procéder à des mesures, il faut arrêter le système et laisser au moins 24 heures à l'armature pour se dépolariser.

I.2.3-Traitements curatifs et préventifs du béton et les structures métalliques corrodées

I.2.3.1- le béton : Les traitements superficiels du béton ne s'applique pas au béton très dégradé. Les traitements superficiels du béton qui ont pour rôle essentiel d'empêcher ou de ralentir la pénétration des fluides tels que les eaux ou le dioxyde de carbone gazeux, sont de deux types [56] :

a)- Les revêtements : Ils peuvent être des films minces de type peinture (100 à 150 μm), il s'agit, dans ce cas de revêtements à base de résine époxydique ou de polyuréthane. Ou encore des revêtement semi épais à comportement élastoplastique, empêchant le passage de l'eau au travers de la paroi. Des revêtements plastiques qui contiennent des charges grossières (1000 à 3000 μm) peuvent eux aussi être utilisés.

b)- Les produits d'imprégnation : Ils sont de trois types :

-les produits hydrophobes : Ce genre de traitement consiste à introduire dans les pores du béton un produit qui empêche l'adsorption et la pénétration de l'eau par capillarité. Ils sont à base de silicium comme le silane ou siloxane qui, par hydrolyse et condensation, donne des résines de polysiloxane et réagit avec les silicates du ciment pour rendre hydrophobes les parois des pores du béton.

-les minéralisateurs obturateurs de capillaires : Leur effet est de diminuer la taille des pores du ciment durci, il s'agit de produits à base de silicates ou de fluorosilicates qui sont appelé minéralisateurs, car ils forment de nouveaux minéraux dans le béton. Certains produits "bouche-pores" sont des résine époxydiques ou acryliques qui se solidifient par polymérisation, la taille de ces molécules est assez grande et remplissent les pores les plus gros mais agissent également simultanément comme revêtements superficiels

figure 14.



Figure 14 : L'imprégnation du béton au rouleau, à la brosse ou par projection du liquide [56]

- **les inhibiteurs de corrosion** : Introduits par imprégnation du béton durci, les inhibiteurs de corrosion ralentissent la vitesse de corrosion des armatures, ce point est traité de manière plus détaillée dans ce qui va suivre

I.2.3.2 Traitement des armatures corrodées [57] :

1)-Dégagement des armatures corrodées : Par burinage, repiquage ou bouchardage, le dégarnissage doit être effectué jusqu'à ce qu'apparaisse la partie saine **Figure 15** .



Figure 15 : Dégagement des armatures corrodées [57]

2)- Elimination de la corrosion : Cette phase constitue l'une des tâches la plus délicate à réaliser. Il est impératif d'éliminer l'intégralité de cette altération, par décapage, brossage soigné ou par des moyens mécaniques (sablage, hydro sablage, etc.). Les surfaces seront ensuite nettoyées par voie humide ou voie sèche (brossage et soufflage), dans le cas du lavage à l'eau, les excédents d'eau doivent être éliminés par soufflage ou aspiration .

3)-Protection des armatures : Elle consiste à appliquer sur toute la surface des armatures dégagées (périphérie complète) un produit assurant sa protection vis-à-vis de la corrosion. Cette application doit suivre immédiatement le décapage .

4)- Réfection des bétons à l'aide de mortier : cette étape aide à rétablir l'enrobage des armatures par la mise en oeuvre de mortier hydraulique. Ces mortiers doivent avoir une bonne adhérence sur support béton, une bonne protection des aciers, et une imperméabilité à l'eau. **Figure 16.**



Figure 16 : Réfection des bétons à l'aide de mortier [57]

I.3- LES INHIBITEURS DE CORROSION ET LEURS UTILISATION DANS LA PROTECTION DE L'ACIER

I.3.1- Introduction

Dans les conditions de corrosion humide des ouvrages métalliques il est rarement possible d'utiliser des revêtements protecteurs avec des métaux nobles. On peut considérer qu'au-delà de 80% des dégradations du béton armé sont provoquées par la corrosion des armatures, elle-même générée par la carbonatation du béton et/ou la contamination par les ions chlorures, Une stratégie de réparation correcte se devra donc d'intégrer sous une forme ou une autre, la stabilisation des phénomènes de corrosion sur l'ensemble des surfaces.

Depuis une dizaine d'années, les inhibiteurs sont utilisés lors de la réparation des ouvrages en béton armé, par application depuis la surface, dans le but de diminuer la corrosion des armatures dans les zones contaminées .Cette méthode permet de sauvegarder au maximum la surface originale du béton, point important lors de la restauration d'ouvrages à valeur architecturale, et permet une économie significative.

I.3.2- Définition

Un **inhibiteur de corrosion** est une substance qui, ajoutée en petite concentration à un environnement, provoque une diminution importante de la vitesse de corrosion d'un métal situé dans cet environnement. Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, efficace à faibles concentrations, être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux.

I.3.3- Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

3.1- Conditions d'utilisation : Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection de façon permanente [58], ou comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage). Comme il peut être aussi combiné à un autre moyen de protection addition par exemple à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

3.2-Utilisations industrielles courantes : Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application, comme exemple : le traitement des eaux, l'industrie du pétrole, la protection temporaire des métaux et aussi dans l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection des métaux.

I.3.4-Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

On peut concevoir l'action de

L'inhibiteur comme :

a)- 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.

b)- le renforcement d'une barrière préexistante : Le renforcement de la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface.

c)-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.

I.3.5-Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :

Dans les milieux acides, 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 d'intervenir

dans les processus réactionnels de la corrosion pour en diminuer la vitesse [59]. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de types :

***électrostatique :** L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire). L'adsorption d'anions sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires RNH^+ [60]. Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa « quasi réversibilité », un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergétique de la surface, etc.

*** Chimique :** Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) **figure 17**. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface [61]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), et par conséquent renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes **N, S, P, O**. La relation entre la nature des substituants sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux, [62,63].

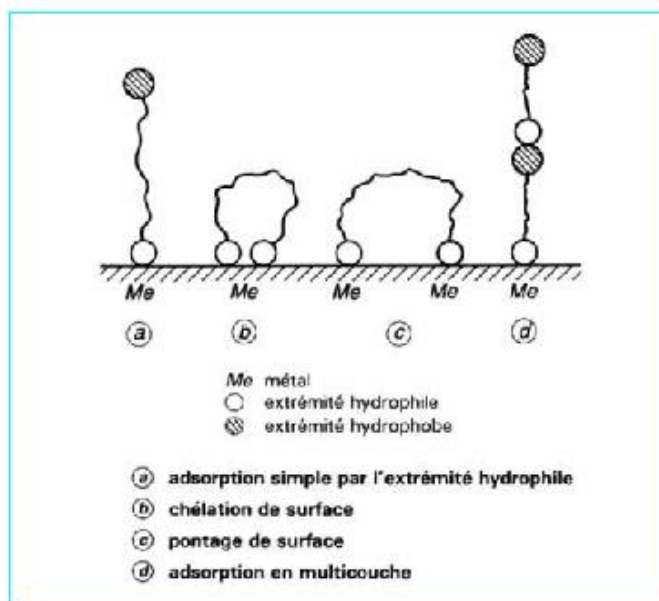


Figure 17 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [61].

I.3.6-Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique : La plupart des inhibiteurs

Capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique mais Certains composés organiques peuvent également être efficaces. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action, un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistant

6.1- Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde : Ce type d'inhibition est plus

Spécifique d'inhibiteurs connus sous le nom de « **passivants** » (nitrites, chromates et certains composés ayant un anion de type (MeO^{x-n})). La passivation d'une surface métallique pré oxydée à l'air peut résulter d'un ralentissement du processus anodique où le potentiel du fer se trouve déplacé vers des valeurs plus électropositives et l'action oxydante simultanée de l'eau provoque la formation de la couche d'oxyde protectrice de type Fe_2O_3 [64]. Les inhibiteurs anodiques sont considérés comme dangereux s'ils sont utilisés dans de mauvaises conditions [65].Ce ralentissement anodique est accompagné d'une accélération du processus cathodique et les composés susceptibles d'agir selon ce processus sont des composés organiques qui sont en même temps des oxydants puissants [65].

6.2 -Formation de produits insolubles : Deux cas sont à distinguer, suivant que la

Précipitation se fait plutôt aux anodes ou aux cathodes. Il existe naturellement le cas limite où le dépôt se fait sur l'ensemble de la surface (par exemple le calcaire CaCO_3). Le mécanisme de protection sera alors la somme des deux mécanismes proposés ci-après :

a)-Colmatage des zones anodique : Cas d'inhibiteurs inorganiques non oxydants

(phosphates, borates, silicates, carbonates), il s'agit de composés qui sont des sels d'acide et de base forte, leur hydrolyse libère des ions OH^- qui ont pour effet d'alcaliniser le milieu et de déplacer le potentiel de passivation du fer vers des valeurs plus électro-négatives. Simultanément, l'anion de l'inhibiteur intervient en formant avec le cation métallique un composé peu soluble FePO_4 qui précipite sur les zones anodiques et diminue l'aire de dissolution. L'oxygène dissous ou l'eau provoque la passivation complète de la surface, il est à noter donc que pour que cette passivité soit maintenue, l'oxygène doit rester présent dans la solution, d'autant plus que le sel insoluble formé en milieu oxygéné peut devenir soluble en milieu désaéré (cas du phosphate de fer : $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ est soluble, FePO_4 ne l'est pas.

b)-Précipitation sur les zones cathodiques(sels de zinc, de calcium.) :L'accumulation d'ions OH^- résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne la précipitation d'hydroxydes tels que $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc. Ces hydroxydes créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Il faut cependant remarquer que ce type d'inhibiteurs ne stoppe jamais totalement la réaction de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que les inhibiteurs anodiques, en revanche, ils ne présentent pas les mêmes risques de corrosion localisée.

I.3.7- Classes d'inhibiteurs

I.3.7.1- Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques. La préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière (prix de revient convenable). Les composés

organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif **N,O,S,P** susceptible d'échanger des électrons avec le métal.

7.1.1 - Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques. En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

a)-Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu : La plupart des amines et de leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive [66] .

b)-Action filmante à la surface des métaux (aciers) : Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule, l'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe [62].

c)-Hydrophobisation de la surface du métal [67,68] : L'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité hydrophile de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique [69]. Il semble qu'il existe une meilleure corrélation lorsque est associé, à l'effet d'hydrophobie, un effet électronique des centres actifs de la molécule inhibitrice [63]. La série des triazoles, caractérisée par un groupement $-N=N-N$ entrant dans un cycle le plus souvent pentagonal, est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition du cuivre et de ses alliages à savoir les benzotriazoles ($C_6N_3H_5$) et les tolyltriangles ($C_7N_3H_8$) [70].

7.1.2- Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

a)-Alcools acétyléniques ($R-C\equiv C-CH_2OH$) : Composés très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide, les plus connus (l'alcool propargylique ($HC\equiv C-CH_2OH$), le butyne-2diol 1-4 ($HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$))

b)-Acides carboxyliques et carboxylates [71,69, 72,73] : Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium C_6H_5COONa , c'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, et dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à trop faible concentration, et il ne présente pas de toxicité apparente. Les carboxylates sont des inhibiteurs des aciers, à condition que leur pK_a soit supérieur à 4.

c)- Huiles solubles : Utilisés à des concentrations de 1 à 2 % pour la protection de circuits d'eau de faible volume. Ces composés agissent en formant une couche hydrophobe à la surface des métaux. La couche ainsi déposée semble jouer un rôle efficace dans le cas de phénomènes d'érosion corrosion.

I.3.7.2 -Inhibiteurs inorganique

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants.

7.2.1- Inhibiteurs passivants [60]

a) Composés du type MeO_4^{x-} ($x = 1, 2$ ou 3) on distingue les :

-Chromates et bichromates : Les plus utilisés sont les composés inorganiques (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$). L'anion chromate CrO_4^{2-} s'adsorbe par l'intermédiaire des atomes d'oxygène sur le métal si celui-ci est nu. Il est incorporé dans cette couche d'oxyde superficielle, où il agit en la stabilisant et en renforçant son pouvoir d'isolant électrique, ils sont considérés comme des inhibiteurs de type préférentiellement anodique. Les composés contenant du Cr(VI) sont extrêmement toxiques pour les effluents, l'usage des chromates comme inhibiteurs sera donc réservé à des circuits d'eau totalement hermétiques (exempts de toute fuite), sauf existence de traitements d'eau avant rejet ou recyclage.

-Molybdates MoO_4^{2-} : De structure analogue à l'anion chromate, l'anion molybdate possède cependant un pouvoir inhibiteur moins marqué, et son action doit être combinée à celle d'un oxydant (le plus souvent l'oxygène) pour aboutir à un état de passivation satisfaisant du fer en solution neutre. Les concentrations

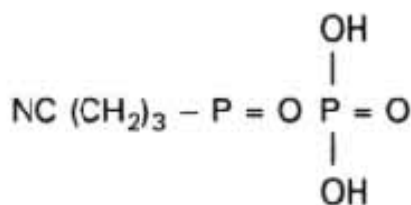
minimales efficaces sont de l'ordre de 1 à 2 g/l . À plus faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion

b) Nitrites : Les nitrites, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux car conduisent fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres. En présence de nitrite de sodium, le potentiel du fer se trouve déplacé vers des potentiels plus électropositifs, jusqu'à la zone de passivité du métal.

7.2.2 - Inhibiteurs non passivant formant des composés peu soluble

a)- Phosphates et poly phosphates [74,75] : Parmi les mono (ou ortho) phosphates, seuls le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et 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 qui sont des mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3 . À trop faible concentration, il peut y avoir accélération de la corrosion. Les hexamétophosphate sont des inhibiteurs préférentiellement cathodiques. En plus de leur pouvoir inhibiteur intrinsèque, les phosphates et les poly phosphates contribuent au développement de couches protectrices de carbonate de calcium sur les surfaces métalliques en agissant sur les conditions de précipitation de CaCO_3 . Le poly phosphate participe à la formation d'un mélange d'ortho phosphates de calcium et de fer déposé superficiellement [75].

b)-Phosphonates [76] : Des composés dont la mise au point est toujours d'actualité, les phosphonates utilisés à l'origine contenaient de l'azote dans leur molécule (par exemple l'acide nitrilotris méthylène phosphonique) :



Dont l'inconvénient était une certaine instabilité en présence du chlore (traitement bactéricide des eaux). Des molécules ne contenant pas d'azote ont été développées par exemple l'acide 1-hydroxyéthylène diphosphonique (HEDP). L'efficacité des phosphonates est attribuée à la formation d'un phosphonate de calcium avec les ions

Ca^{2+} et précipitation sur les cathodes, et un phosphonate de fer sur les anodes. Ces composés présentent, comme tous les inhibiteurs anodiques, le risque de favoriser la piqûration s'ils sont utilisés en quantité insuffisante. Dans la pratique, les phosphonates sont souvent utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs (phosphates, sels de zinc).

c)-Sels de zinc : D'une façon générale, l'addition d'ions zinc dans un milieu corrosif de pH voisin de la neutralité a pour effet d'augmenter la vitesse de formation d'une couche de protection sur un métal ferreux ou sur l'acier galvanisé. On peut attribuer la protection à la formation en surface d'hydroxyde de zinc. La protection s'établit très rapidement, mais n'est pas très durable, et les sels de zinc (chlorures, sulfates...) sont généralement utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs, ou encore sous forme de sels métalliques doubles (poly phosphate de sodium et de zinc). L'association chromate sel de zinc, ou phosphate sel de zinc, ou encore chromate-phosphate-sel de zinc donne d'excellents résultats, en particulier pour la protection des systèmes à circulation d'eau.

7.2.3- Inhibiteurs des revêtements organiques

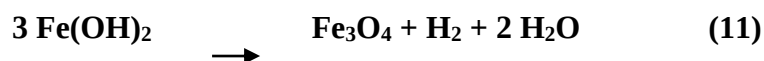
Il s'agit essentiellement des inhibiteurs ajoutés aux peintures, deux types de pigments peuvent ainsi être distingués

a)-Pigments inhibiteurs actifs : partiellement soluble dans l'eau et présent à la surface du métal sous le revêtement. Il assure une protection active du métal et en même temps, il contribue de façon à ce que le film ne soit pas trop compact, pour éviter le cloquage, ni trop lâche, pour éviter la pénétration d'ions agressifs (Cl^-). Les Principaux inhibiteurs utilisés avec une formulations à base de zinc qui assure une protection cathodique de l'acier revêtu et à base de plomb par la formation de couches mixtes protectrices oxyde PbO produits de corrosion.

b)-Pigments inhibiteurs inactifs : Ce sont essentiellement des oxydes de fer, naturels ou synthétiques, dont le rôle est seulement d'ajuster la concentration pigmentaire au voisinage de la concentration critique.

I.3.8 - Exemples d'inhibiteurs utilisés dans la protection des armature

a)-Hydrazine [77] : il est la fois antioxygène et inhibiteur de corrosion et agit aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. L'hydrazine accélère l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) avec formation d'une couche passivante de magnétite dès 50°C :



b)- inhibiteurs de type adjuvants migrateurs : Les essais ont été réalisés sur les inhibiteurs du type « adjuvant », et sur les inhibiteurs du type « migrateur» (produits qui s’appliquent sur une surface de béton durcie et qui pénètrent jusqu’aux aciers). La liste des inhibiteurs évalués est donnée au **tableau II.2 [78]**.

Adjuvant	Migrateur	Fabricant
	MFP	Krytex
DCI	Postrite	W.R. Grace
MCI 2000	MCI 2020	Cortec
Catexol 1000 CI	Axim Post	Axim
Rheocrete	222	Master Builders
Armatec	3020	Sika

Tableau I.2 : Liste des produits évalués

L’utilisation des inhibiteurs de corrosion n’empêche pas l’apparition de la corrosion, mais la retarde. Les produits qui procurent la meilleure protection sont : DCI, MCI 2000 et Catexol 1000 CI. Tous ces adjuvants ont des effets secondaires aléatoires sur les propriétés du béton comme le temps de prise, la teneur en air ou le développement des résistances. les inhibiteurs du type migrateur se sont avérés sans effet sur la corrosion des aciers.

c)- autres composés : De nombreux travaux ont été consacrée à l’inhibition de l’acier par des composés organiques, à savoir N-cyclohexil-benzothiazole-sulphenamide (NCBSA) utilisé comme inhibiteur de corrosion de l’acier dans une solution alcaline qui contient 10^{-3}M NH_3 , et 5% en HCl [79].

Le α,ω -diphosphono-alkane $[\text{H}_2 \text{O}_3 \text{P}-(\text{CH}_2)_n.\text{PO}_3 \text{H}_2 ; n = 5, 10]$, dans une solution aqueuse d’acide phosphonique à $0.001 \text{ mole.dm}^{-3}$, a $\text{pH}=7$, ajusté par une solution de NaOH [80]. Les benzoates présente eux aussi un intérêt important dans l’inhibition contre la corrosion pour leurs facilité d’emplois et leurs grands pouvoir solubilisant dans l’eau.[81 ,82].

Chapitre (II)

DESCRIPTION DES METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES

II.1- METHODE ELECTROCHIMIQUE

II.1.1-Introduction

La corrosion d'un matériau métallique se traduit par la vitesse de dissolution, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

Parmi les nombreuses méthodes de détermination de vitesse de corrosion, nous nous sommes intéressés aux méthodes 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.1.2- Voltamétrie cyclique : [83]

La voltampérométrie cyclique est une méthode 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 et symétrique qui s'exprime par :

$$E = E_i \pm vt \quad (12)$$

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. Elles nous permettent d'apprécier le degré de réversibilité ainsi que la cinétique des systèmes redox étudiés et de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode. La détermination de la vitesse de corrosion, est essentiellement pour mieux comprendre le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques.

En électrochimie, cette vitesse est associée à l'intensité (I) du courant électrique, définie en étant la quantité d'électricité que débite un courant continu pendant l'unité de temps

$$I = (dq/ dt) = n.F.v \quad (13)$$

Avec :

v : vitesse de dissolution

n : nombres d'électrons échangés

F : Faraday= 96500 C

$$I = I_a + I_c \quad (14)$$

Avec :

$$\begin{array}{c} \rightarrow \\ I_a = n.F.v \end{array} \quad (15)$$

et

$$\begin{array}{c} \leftarrow \\ I_c = n.F.v \end{array} \quad (16)$$

Le courant total s'exprime par la relation :

$$I = n.F.(\vec{v} - \vec{v}) \quad (17)$$

$\vec{v}$ et $\vec{v}$ étant les vitesses de réactions anodique et cathodique

$$I_a = n.F.C_a.K_a \exp(\alpha n.F E/RT) \quad (18)$$

$$I_c = n.F.C_b.K_b \exp(-\beta n FE/RT) \quad (19)$$

α , β : coefficients de transfert anodique et cathodique

C_a : concentration de l'espèce qui s'oxyde

C_b : concentration de l'espèce qui se réduit

K_a , K_b : constantes telles que :

$$K_a = k.\exp(-\Delta G_a/RT) \quad (20)$$

$$K_b = k'.\exp(-\Delta G_b/RT) \quad (21)$$

k, k' : constantes de vitesse des réactions respectivement anodique et cathodique

ΔG : énergie d'activation

T : température.

Les phénomènes de corrosion étant principalement déterminé par des réactions de transfert de charge, toutes les méthodes électrochimiques de mesure de la vitesse de corrosion sont basées sur la relation de BUTLER- VOL MER qui donne l'expression du courant global pour un couple redox :

$$I = I_0 [\exp (\alpha nF\eta / R.T) - \exp(-\beta nF\eta / R.T)] \quad (22)$$

I_0 : courant d'échange

η : surtension= $E(I) - E(th)$

$E(I)$: potentiel pour un courant I

$E(th)$: potentiel d'équilibre

Cette relation peut être appliquée à un couple mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution. On se ramène à une équation de la forme :

$$I = I_{corr} [\exp (\alpha nF(E - E_{corr}) / R.T) - \exp(-\beta nF(E - E_{corr}) / R.T)] \quad (23)$$

I_{corr} : courant de corrosion

E_{corr} : potentiel de corrosion

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

β : coefficient 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 (23), loi de TAFEL et la loi de STERN et GEARY :

* 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 du tracé des courbes logarithmiques, pour des surtensions élevées $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique), et permet de calculer les coefficients de TAFEL (β_a et β_c).

$$* \eta \gg 0 \quad I = I_{\text{corr}} \exp (\alpha nF(E-E_{\text{corr}})/ R.T) \quad (24)$$

$$\ln I = \ln I_{\text{corr}} + \alpha nF (E-E_{\text{corr}})/ R.T \quad (25)$$

on a alors:

$$E-E_{\text{corr}} = (\ln I - \ln I_{\text{corr}}) R.T/ \alpha nF \quad (26)$$

La relation (26) montre une variation linéaire $\ln (I) = f (E)$, qui correspond à la loi de TAFEL, celle-ci est souvent mise sous la forme :

$$\eta = a + \beta a \log I \quad (27)$$

βa : coefficient (pente) anodique de TAFEL= $(2,3.R.T)/ (\alpha nF)$

$$\eta \ll 0 \quad I = I_{\text{corr}} \exp(-\beta nF(E-E_{\text{corr}})/ R.T) \quad (28)$$

D'où

$$\eta = b + \beta c \log I \quad (29)$$

βc :coefficient (pente) cathodique de TAFEL= $-(2,3.R.T)/ (\beta nF)$

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion E_{corr} ou elles se coupent **figure 18**, nous donne le courant de corrosion (I_{corr}) (pour $\eta = 0$, nous avons $I = I_{\text{corr}}$).

*** loi de STERN et GEARY** (mesure de la résistance de polarisation) : cette loi utilise une propriété particulière de la courbe $I=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué E est tel que :

$$E_{\text{corr}}-10 \text{ mv} < E < E_{\text{corr}}+10\text{mv} \quad \text{on a } E-E_{\text{corr}} = E \rightarrow 0$$

et un développement limité au premier ordre de l'équation (26) aboutit à la relation de STERN et GEARY:

$$I = I_{\text{corr}} [(E-E_{\text{corr}})/ \beta a - (E-E_{\text{corr}})/ \beta c] \quad (30)$$

$$\Delta I = I_{\text{corr}} (1+ 2,3 \Delta E/ \beta a - 1+2,3 \Delta E/ \beta c) \quad (31)$$

$$\Delta I / \Delta E = 2,3 I_{\text{corr}} (1/ \beta a + 1/ \beta c) \quad (32)$$

$\Delta I / \Delta E$ correspond à une résistance appelée **résistance de polarisation** :

$$R_p = (1/2,3 I_{\text{corr}}).(\beta a. \beta c)/(\beta a+ \beta c) \quad (33)$$

L'expression (32), établit une relation de proportionnalité inverse entre le courant de corrosion et la valeur de la résistance de polarisation.. Cependant, la valeur de I_{corr} ne peut être déduite de la valeur de R_p que si la quantité $(\beta_a \cdot \beta_c) / (\beta_a + \beta_c)$ 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 $(\beta_a \cdot \beta_c) / 2,3(\beta_a + \beta_c)$ est toujours centré autour d'une valeur moyenne de 10mV , avec des écarts extrêmes de $\pm 10\text{mV}$.Il sera donc toujours possible , à partir de la mesure de R_p de connaître avec une bonne précision la valeur de courant de corrosion.

On aura :

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \text{ avec } 10\text{mV} < B < 10\text{mV} \quad (34)$$

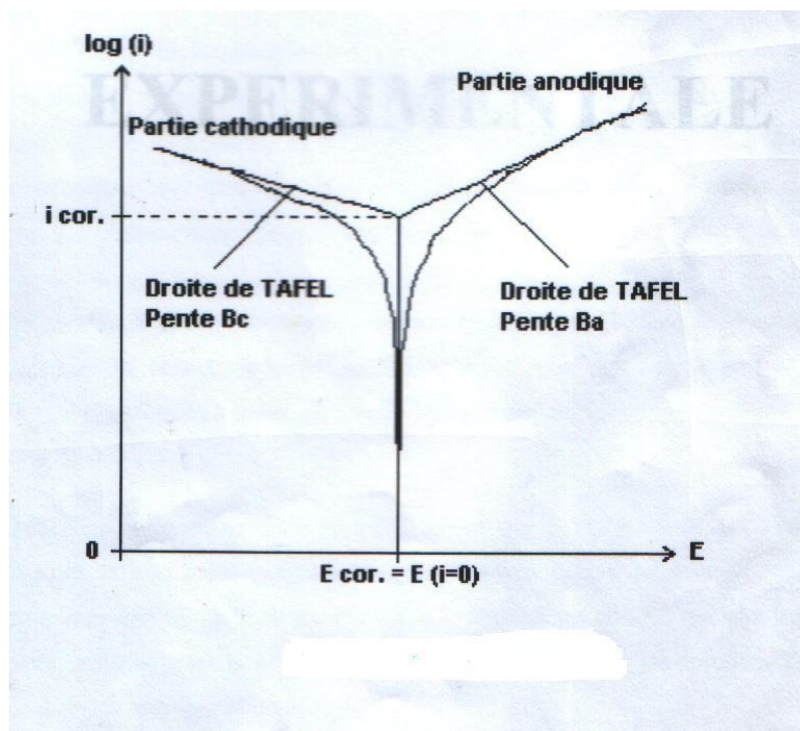


Figure 18 : Courbe de Tafel

Le mode d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion est d'exprimer par [77]:

$$\tau \% = \frac{I_0 - I}{I_0} * 100 \quad (35)$$

Où (I_0) est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc) en l'absence d'inhibiteur, et (I) la mesure en présence d'inhibiteur .

II.2- METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO CHIMIQUES :

II.2.1- Résonance magnétique nucléaire du proton RMN^H [84]: C'est la plus révolutionnaire des méthodes spectroscopiques couramment utilisées de nos jours. Son utilisation est bénéfique pour suivre l'évolution des réactions, la détermination des structures ou pour l'étude de l'effet stérique des groupements substitués. Le spectre RMN peut nous indiquer les déplacements chimiques et les constantes de couplage qui sont extrêmement importants de part les renseignements qu'il donnent sur le nombre, la nature et l'environnement des protons dans le squelette de la molécule.

Le principe de cette méthode repose sur le fait que chaque noyau atomique possède une charge, une masse et peut posséder aussi un spin, un moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique. De ce fait, tous noyaux possédant un spin peuvent être étudiés par RMN. L'appareillage utilisé dans notre analyse est le BUCKER 300 MHz.

II.2.2- Spectroscopie infra rouge [84]:

La spectroscopie IR est une méthode très utilisée dans plusieurs domaines des sciences appliquées. Elle est efficace pour l'identification, le contrôle de la pureté et l'analyse quantitative des substances chimiques.

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons broyés, puis mélangés à du bromure de potassium KBr (Transparent dans la zone d'étude) dans les proportions 1 :100, ce mélange est pastillé sous pression (≈ 10 tonnes/cm²).

L'enregistrement des spectres a été réalisé sur un spectromètre, type [FT-IR spectrometer, Spectrum 1000], marque PERKIN-ELMER.

II.2.3- Spectroscopie UV VIS [84] :

La spectroscopie UV VIS ne manque pas d'importance, c'est une méthode analytique très diffusée, elle est utilisée pour la détermination de la pureté, la constante d'acidité et l'étude quantitative des substances.

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et monte de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental, à une orbitale de plus haute énergie. Le domaine concerné s'étend de $800 \cdot 10^{-7}$ à $400 \cdot 10^{-7}$ cm, le visible va de $800 \cdot 10^{-7}$ (rouge) à $400 \cdot 10^{-7}$ (bleu) cm, l'UV proche de $400 \cdot 10^{-7}$ à $200 \cdot 10^{-7}$ cm et l'UV lointain de $200 \cdot 10^{-7}$ à $80 \cdot 10^{-7}$ cm.

L'enregistrement des spectres UV VIS est réalisé sur un appareil UNICAM UV- visible spectromètre 300.

II.2.4- Microscopie à balayage électronique MEB [85]:

L'objectif de cette méthode est l'observation des modifications des surfaces d'objets de forme quelconque afin de déterminer la morphologie cristalline. Le principe est de bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons. Plusieurs détecteurs captent les signaux provenant de cet échantillon pour assurer la formation d'une image par modulation de la brillance du spot sur le tube cathodique en fonction de l'intensité détectée.

II.3- CONDITIONS OPERATOIRES

3.1- Produits chimiques utilisés :

L'ensemble des propriétés des produits chimiques utilisés est résumé **tableau II.1**

produits	Pureté %	caractéristiques
C₆H₄NH₂OH	99,0	Fluka
C₁₅H₁₂O₂	98,0	
CH₃COCH₂COCH₃	99,5	Prolabo
C₆H₅COCOC₆H₅	95.5	
NaCl	99,5	Prolabo
KOH	99.0	Panreac
CaO	99.5	

3.2- Le dispositif expérimental :

L'étude du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique ainsi que toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans le dispositif expérimental "voltalab 21" constitué par un potentiostat-galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201, permettent de faire les mesures électrochimiques, un micro-ordinateur type Pentium II, avec une interface adéquate, doté d'un logiciel "Volta Master 4" permettant les traitements des données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et temps et déterminer les différents paramètres électrochimiques décrit dans **figure 19**.

Le siège de toutes les réactions électrochimiques est une cellule thermostatée (Taccussel), munie d'un couvercle à cinq rodages permettent de placer en position fixe et réductible nos éléments de travail :

- L'électrode de travail
 - Un fil de platine pour l'étude électrochimique des Composés synthétisés
 - Acier doux F10, de forme cylindrique, la surface active est un cercle de diamètre $\Phi = 6\text{mm}$ dont la composition est résumée dans **tableau II.3**
- L'électrode de référence de type TACUSSEL : une électrode constitué du système Hg/HgO sont potentiel rigoureusement constant, est situé à 140mV par rapport à celui de l'électrode normale de l'hydrogène (ENH) ; $E_{(\text{Hg}/\text{HgO})} = E_{(\text{ENH})} + 140\text{mV}$.
- L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de 1 cm² de surface, elle assure le passage du courant électrique dans la cellule .

éléments	C	S	Mn	Si
%	0.1	0.07	0.07	0.15

Tableau II.2 : Composition de l'acier de construction F10 selon la nomination du complexe sidérurgique d' EL HADJAR [86]

3.3- La solution électrolytique

La solution électrolytique est une solution de composition proche de celle de la phase liquide interstitielle d'un béton âgé de 7jours[87], dont la composition est la suivante :

- hydroxyde de potassium 39,2 g/l
- Oxyde de calcium 0,128 g/l .
- Eau distillée .

Le pH du milieu pH=13.50 ,les essais sont réalisés à température ambiante en présence d'oxygène. Pour l'étude de l'efficacité inhibitrice des produits des masses de NaCl ont été ajoutées, selon le besoin de l'étude ; $0.4\text{g} \leq m_{\text{NaCl}} \leq 0.6\text{g}$. Les inhibiteurs synthétisés sont utilisés avec des concentrations $10^{-6} \text{M} \leq C_{\text{inhib}} \leq 10^{-1}\text{M}$.

3.4- Choix de la vitesse de balayage et conditions de polarisation

Le choix de la vitesse de balayage doit être rigoureux, après plusieurs essais nous avons opté pour une vitesse de 10mV/s, une vitesse adéquate qui permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans deux domaines de potentiel séparé, la partie cathodique correspond à (-1000mV jusqu'à +100mV) et la partie anodique s'étend de (+100mV à +1600mV) par rapport à Hg/HgO. Cette séparation du domaine d'étude anodique et cathodique c'est avéré nécessaire pour une bonne apparence des pics. Pour le tracé des courbes de TAFEL le domaine de polarisation est limité de 180mV/Hg/HgO de part et d'autre du potentiel de corrosion.

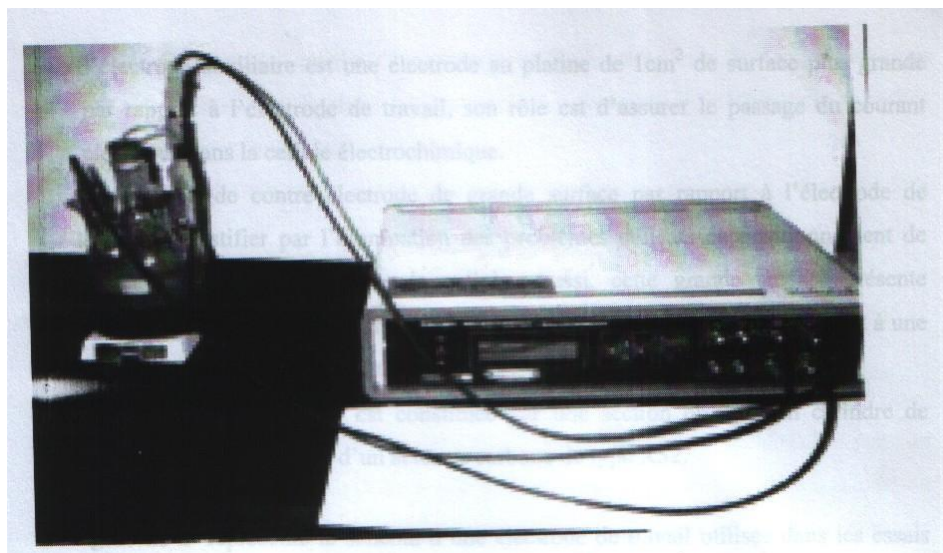
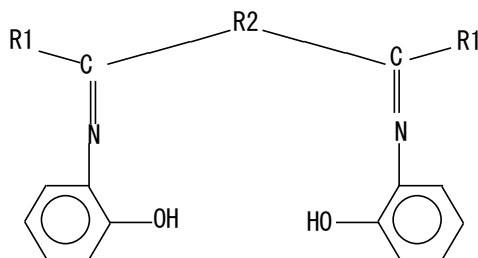


Figure 19 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

CHAPITRE (III)

SYNTHESE CHIMIQUE ,CARACTERISATION ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES INHIBITEURS

Le but du présent travail est l'étude du comportement électrochimique de l'acier F10(6mm), dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature d'acier/ béton) et d'examiner l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en question par trois composés organiques synthétisés au niveau du laboratoire, à savoir : inhib(4), inhib(5) et inhib(6) de structure générale :



•inhib(4) : R₁= CH₃ , R₂= CH₂ : 2,4di -(2'-hydroxyphenyl imino) pentane

•inhib(5) : R₁=Ar=  , R₂= 0 : 1,2di phenyl,1,2-(2'-hydroxyphenyl imino)éthane

•inhib(6): R₁ = Ar =  , R₂= CH₂ :1,3di phenyl,1,3 -(2'-hydroxyphenyl imino)
propane

III.1-Synthèse chimique des composés organiques

Mode opératoire :

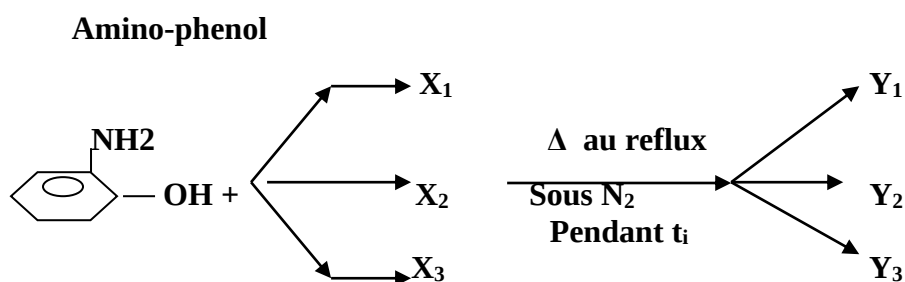
Le mode de synthèse chimique des trois produits est le même. La synthèse est réalisée dans un ballon de 50ml, au reflux sous azote et agitation comme suit :

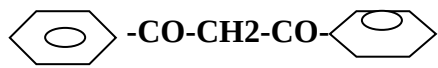
*On dissout 2 mmoles de Xi (**i=1, 2,3**) dans 10ml d'éthanol et 4 mmoles d' amino phénol dans 10mml d'éthanol appart .C'est derniers sont rajoutés goutte à goutte à la première solution .Le tout est mis sous reflux pendant un temps t_i dans un ballon de 50 ml.

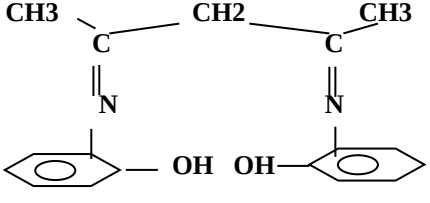
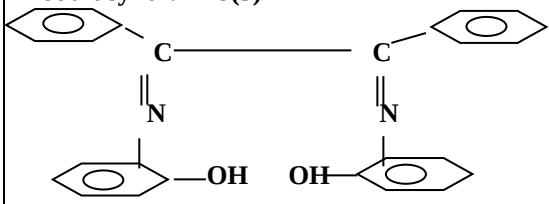
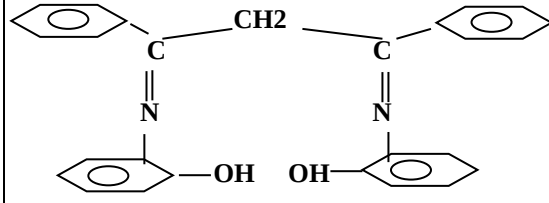
•Ensuite , une c.c.m(chromato graphie couche mince) est réalisée pour déterminer la fin de la réaction.

* On évapore la solution d'éthanol en utilisant un rota vapeur.

* Apres purification et recristallisation dans un mélange d'acétone et d'hexane(8:2),on obtient une poudre et quelques cristaux de forme d'aiguilles
 Cette substance moulue dans un mortier, donne une poudre **Yi** .
 Les rendements des réactions sont résumés dans **tableau III.1**



Xi	i =1	l'acétylacétone <chem>CH3-CO-CH2-CO-CH3</chem> M=100g/mole
	i=2	dibenzoyl  M=210 g/mole
	i =3	dibenzoylméthane  M=224g/mole

Yi	i =1 le temps de reflux t₁=3heures	Produit synth. Inib(4)  M= 282g/mole
	i =2 le temps de reflux t₂=72heures	Produit synth. Inib(5)  M=392g/mole
	i =3 le temps de reflux t₂=7heures	Produit synth. Inib(6)  M=406g/mole

Nature du produit	Masse théorique m_{th}(g)	Masse expérimentale m_{exp}(g)	R_{dt} %
Produit synth. Inib(4)	0.564	0.238	42.19
Produit synth. Inib(5)	0.784	0.534	68.11
Produit synth. Inib(6)	0.812	0.275	33.86

Tableau III.1 : Rendement de la synthèse chimique des trois produits

III.2 Identification structurale des trois composés synthétisés :

Après purification des trois composés , par recristallisation, ils sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques :

- L'ensemble des résultats de l'analyse élémentaire sont résumés dans le **tableau III.2**

Par l'interprétation de ces résultats, une nette concordance entre le pourcentage théorique des éléments et le pourcentage expérimentale est constaté.

Référence du produit	C %		H %		N %	
	expérimentale	théorique	expérimentale	théorique	expérimentale	théorique
inhib(4)	75.04	74.91	5.66	5.69	4.35	4.49
inhib(5)	69.21	69.11	6.717	6.708	6.964	6.986
inhib(6)	78.73	78.62	4.874	4.873	5.073	5.116

Tableau III.2 : Résultats de l'analyse élémentaire

Ces résultats permettent d'envisager les structures proposées et schématisées précédemment et concordent avec ceux des autres analyses physico chimiques .

- L'analyse RMN(resonance magnétique nucléaire du proton) **Figures (19*,20,21)**, effectuée dans le solvant DMSO déteuré, sur appareillage le BRUCKER 300 MHz confirme la présence des groupements suivants:

* inhib(4) : $\delta_{2CH_3}(s_1= 1.96\text{ppm}, s_2= 2.07\text{ppm}, 6H)$, $\delta_{CH_2}(s =3.32 \text{ ppm}, 2H)$,

$\delta_{2C_6H_5}(m=7.17 \text{ ppm}, 10H)$, $\delta_{OH}(s =12.2\text{ppm}, 1H)$.

* inhib(5) : $\delta_{2C_6H_5}(m=7.27 \text{ ppm}, 18H)$.

* inhib(6) : $\delta_{CH_2}(s =3.33 \text{ ppm}, 2H)$, $\delta_{2C_6H_5}(m= 6.3-8.5 \text{ ppm}, 18H)$.

- Les résultats de la spectrophotométrie UV-VIS réalisé sur un appareil UNICAM UV- visible spectromètre 300 et effectués dans l'éthanol présentés respectivement sur les **Figures (22,23, 24)**, révèlent que les composés absorbent à des longueurs d'ondes plus au moins proches **Tableau III.3**

Référence du produit	inhib(4)	inhib(5)	inhib(6)
Longueur d'onde (nm)	322	288	230
		440	346

Tableau III.3 : Résultats de l'analyse de la spectrophotométrie UV vis

•Enfin les spectres IR réalisés sur [FT-IR spectrometer, Spectrum 1000], marque PERKIN-ELMER. pour les trois produits synthétisés **figures(25,26,27)**. L'ensemble des fonctions trouvées sont résumé **Tableau III.4**

Identification du produit	La longueur d'onde λ (cm ⁻¹)	Nature chimique des fonctions
Inhib(4)	1609	-C=N
	1462 cm ⁻¹ ,	-C=C(du cycle aromatique)
	3375	-OH
	1431	-CH ₂
	1545	-CH ₃
Inhib(5)	1646	-C=N
	2361	-C-H (aromatique)
	1468	-C=C(du cycle aromatique)
	3407	-OH
Inhib(6)	1646	-C=N
	2929	-C-H (aromatique)
	1462	-C=C(du cycle aromatique)
	1431	-CH ₂



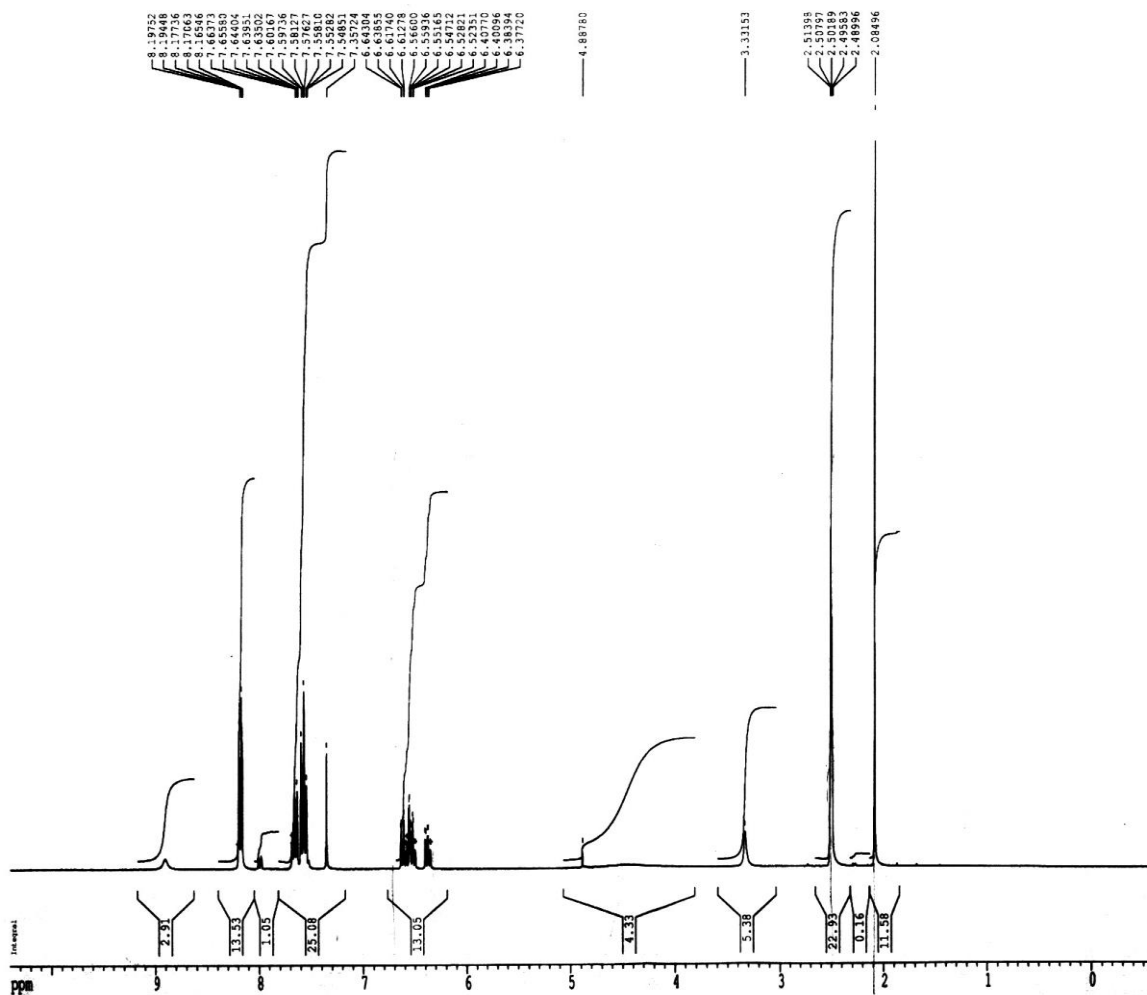


Figure 21 : spectre RMN de inhib(6)

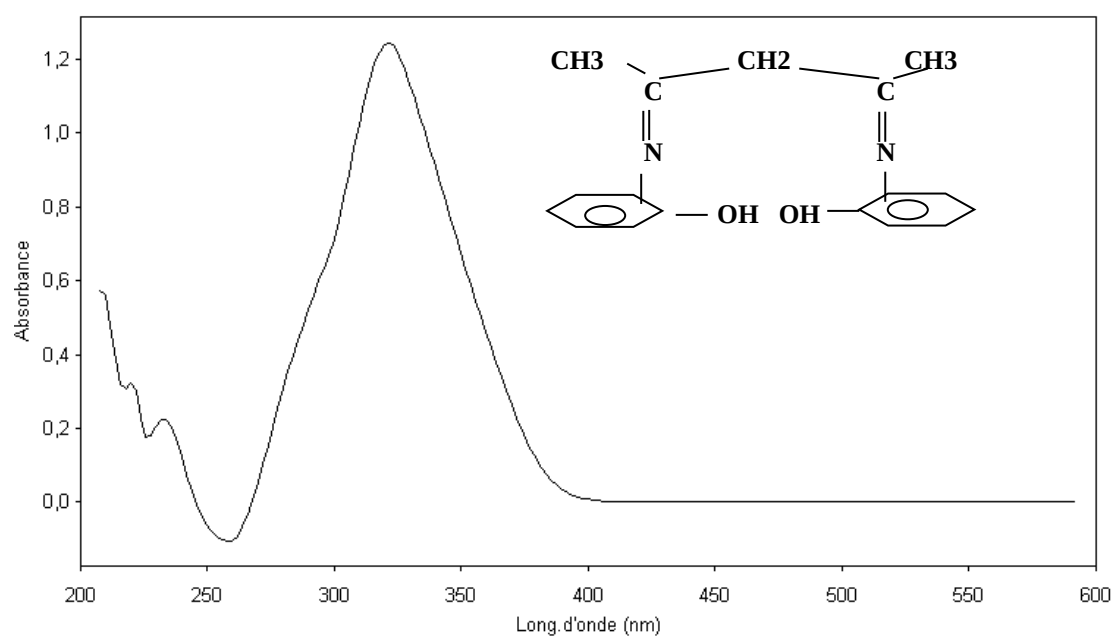


Figure 22 : spectre UV vis de inhib(4)

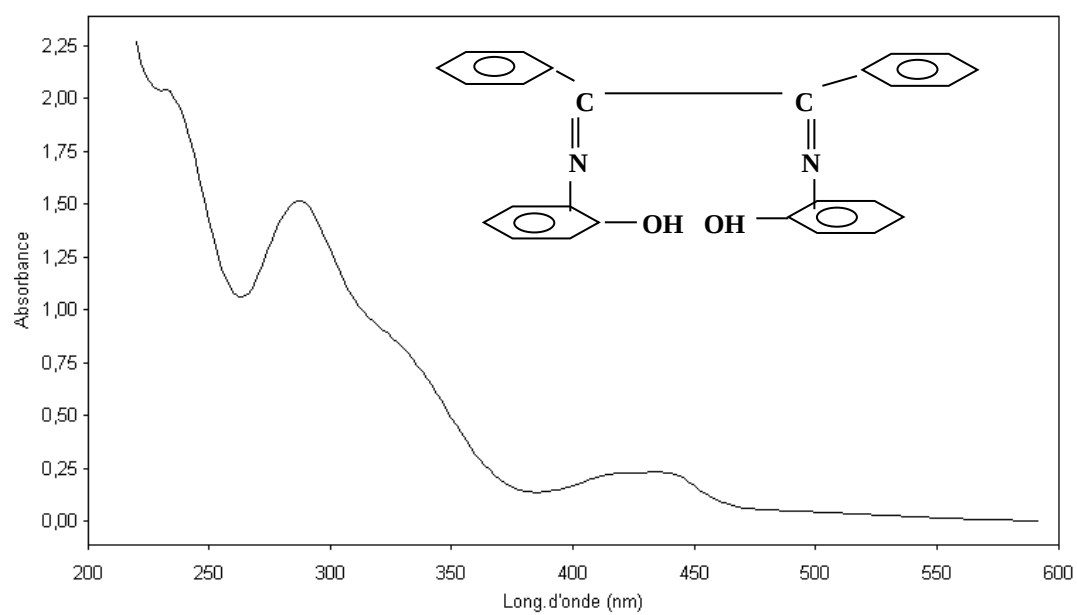


Figure 23 : spectre UV vis de inhib(5)

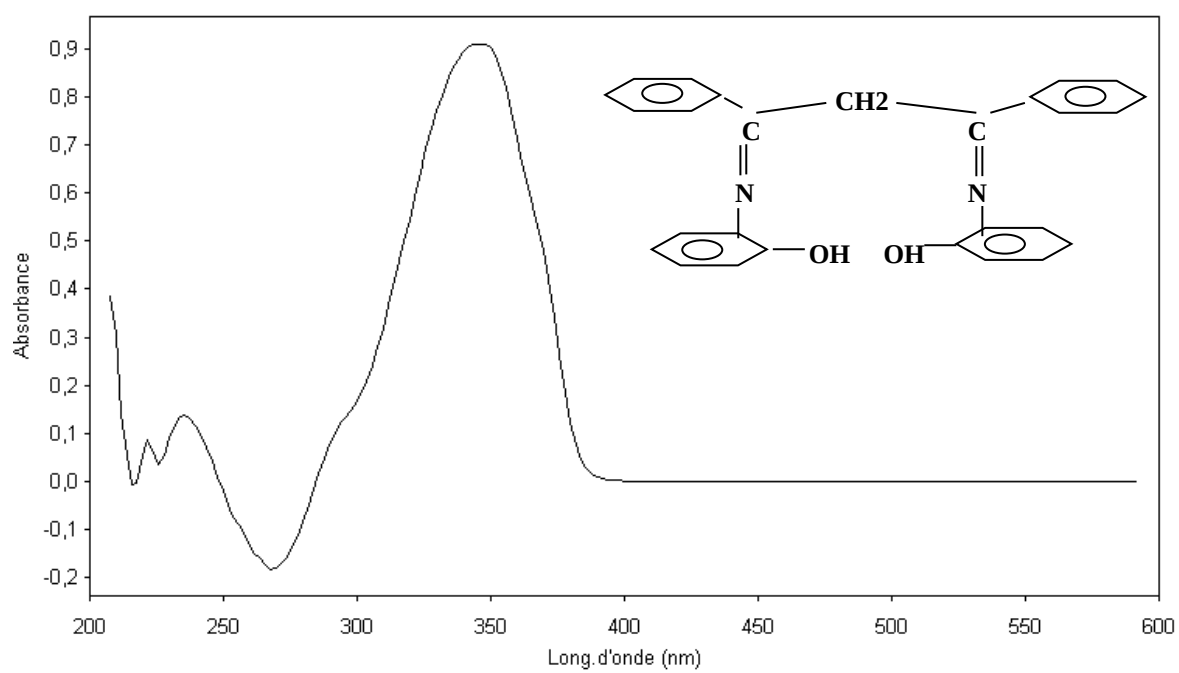
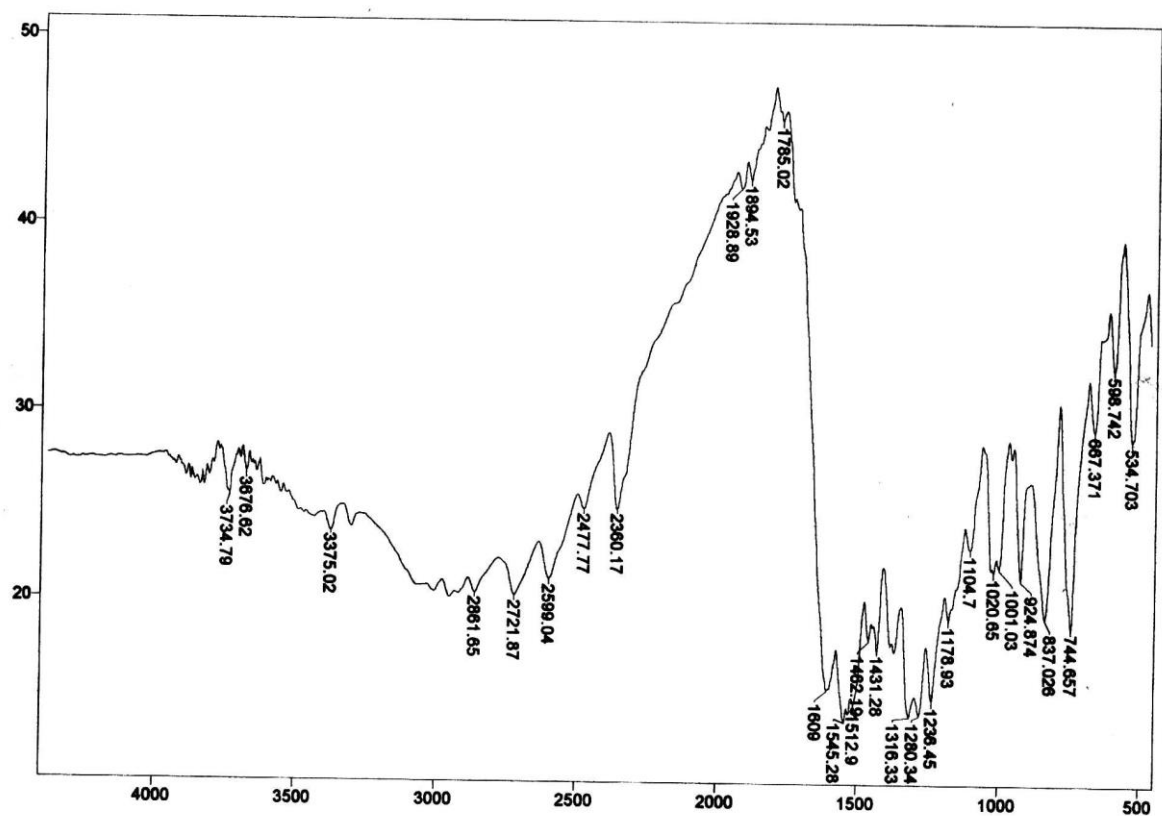
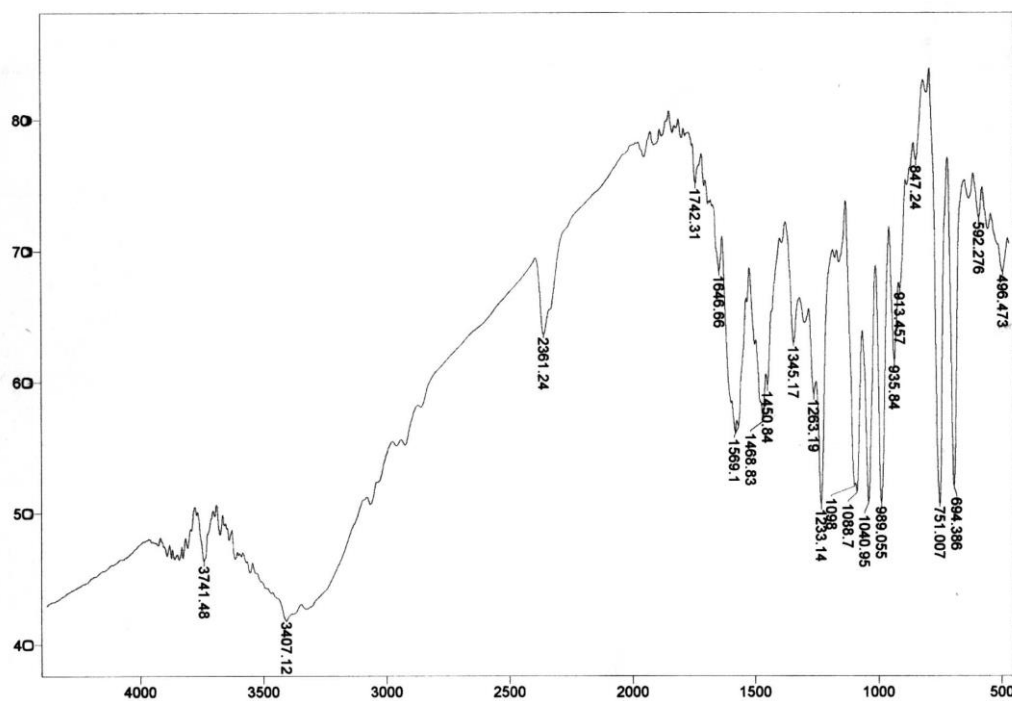


Figure 24 : spectre UV vis de inhib(6)



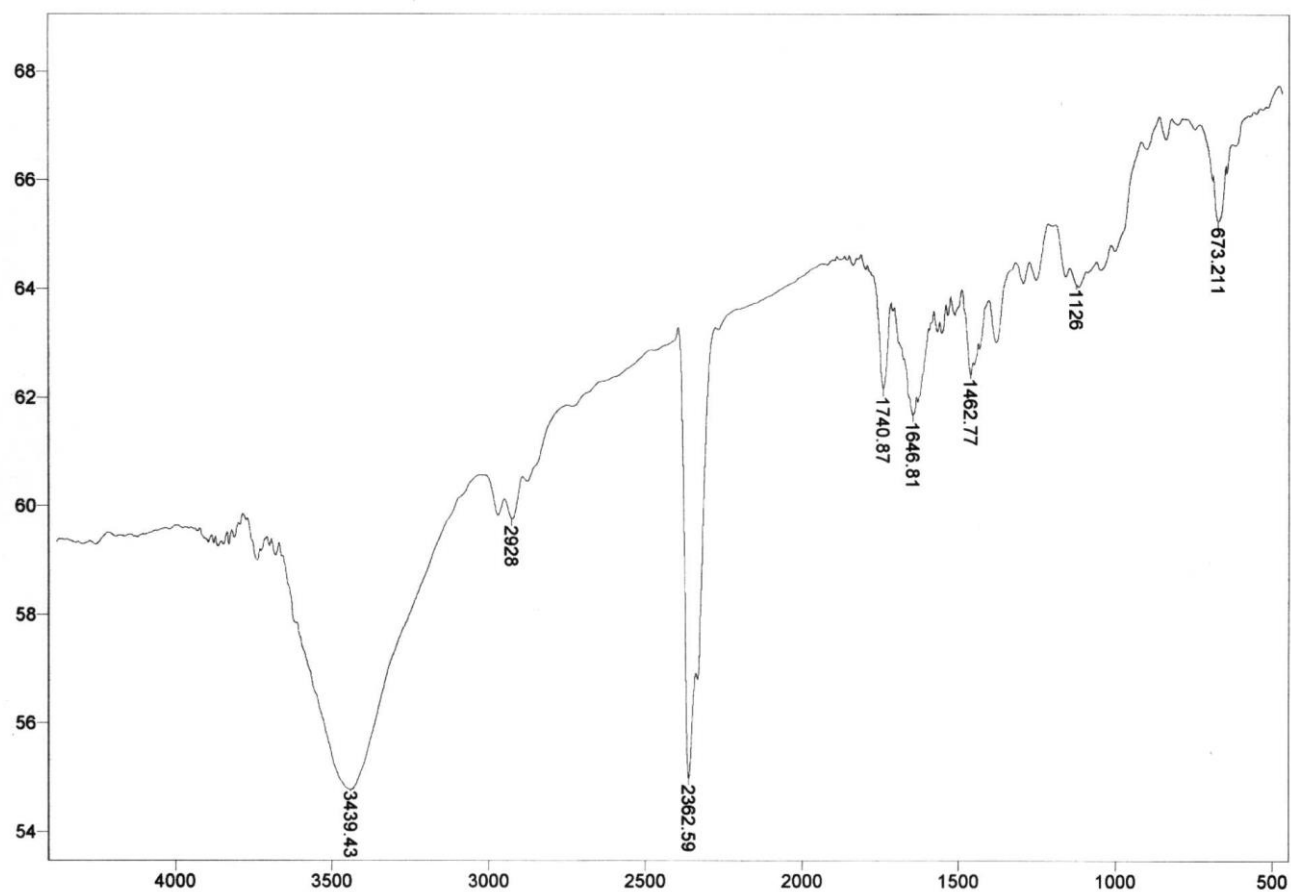
Transmittance/ Wavenumber(cm⁻¹)

Figure 25 : spectre IR de inhib(4)



Transmittance/ Wavenumber(cm⁻¹)

Figure 26 : spectre IR de inhib(5)



Transmittance/ Wavenumber(cm⁻¹)

Figure 27 : spectre IR de inhib(6)

III.3- Caractérisation électrochimique des trois produits synthétisés

L'étude du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique des trois composés synthétisés inhib(4), inhib(5) et inhib(6), sur fil de platine, a mené aux cyclovoltamogrammes présentés sur la **Figure 28**.

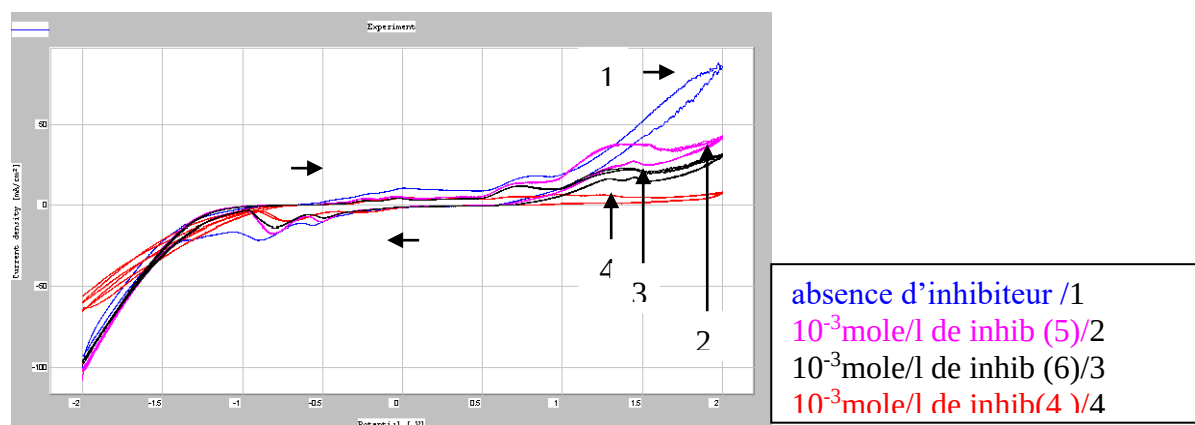


Figure 28 : Evolution voltampérométrique des paramètres électrochimiques des produits étudiés sur Pt dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de TBAP (10^{-1} M) avec inhib(i) (10^{-3} M), (i=4,5,6) - $2 \leq E \leq +2$ V/Hg/HgO, $V_b=100$ mV/S

Nous constatons que les courants des deux pics d'oxydation observés en absence des composés organiques synthétisés, ont diminué en présence de inhib(6) et inhib(5) pour une concentration de 10^{-3} M, et totalement éliminé en présence d'inhib(4). L'atténuation du processus de dégagement d'oxygène sur l'électrode de travail suspect l'existence d'une couche protectrice sur la surface qui ne peut être que l'adsorption de ces produits. Vu le résultat obtenu avec inhib(4), on conclut que son pouvoir adsorbant est supérieur à celui des deux autres produits inhib(5) et inhib(6) et par conséquent on peut prédire d'après cette étude qu'il sera meilleur inhibiteur que ses homologues. Cette prédiction sera confirmée lors de l'étude du pouvoir inhibiteur de ces produits sur la corrosion de l'acier de construction dans le **chapitre IV**.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DE CONSTRUCTION DANS UN MILIEU SIMULANT L'INTERSTICE (ACIER/ BETON) PAR LES TROIS COMPOSES ORGANIQUES SYNTHETISES

Notre étude est basée essentiellement sur le tracé des courbes de polarisation $E=f(I)$ et les droites de TAFEL avec le même dispositif expérimental **Figure 19** décrit dans le **chapitre (II)**. L'électrode de travail est un acier doux F10, de forme cylindrique. La surface active est un cercle de diamètre $\Phi = 6\text{mm}$ polie à l'aide de papier abrasif à finesse variée de 180,240,400,600,800 et 1000 μm , puis polie sur feutrine au moyen d'alumine (Al_2O_3). La surface subit ensuite un traitement chimique avec l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 minutes, un rinçage abondant à l'eau distillée finalise la préparation de la surface de l'électrode qui présente ainsi l'aspect d'un miroir permettant des résultats reproductibles.

IV.1-Comportement de l'acier F10 dans une solution non chlorurée et chlorurée à pH=13.50

IV.1.1- Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique non chlorurée à pH=13.50

Afin de voir la réactivité du métal vis-à-vis de la solution interstitielle renfermée dans l'interface acier/ béton, une étude électrochimique a été effectuée, sur l'acier F10, plongé dans une solution à pH=13.50 simulant ce milieu. Les mesures ont été prises pour différents temps d'immersion allant de 15 minutes à 30 jours. Les courbes ont été tracées et superposées dans un domaine de potentiel cathodique (-1000mV à +100mV), **Figure 30**. L'exploitation de ces courbes et les tracés des courbes de TAFEL correspondants **Figure 31** a permis la détermination des différents paramètres électrochimiques à savoir, la vitesse de corrosion V_{corr} en $\mu\text{m/an}$, le potentiel de corrosion e_{corr} (mV), la résistance de polarisation R_p ($\text{K}.\Omega/\text{cm}^2$) et le taux de corrosion (mm/an), calculée par le logiciel VoltaMaster 4. La vitesse est calculée suivant la relation **(36)**. Chose qui a permis l'évaluation et la détermination de la variation du taux de corrosion du métal avec le temps d'immersion dans la solution tableau **IV.1**.

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} (A/cm^2) \cdot M (g) \cdot 3270}{D(g/cm^3) \cdot n} \quad (36)$$

Avec : *3270: 0,01. [1 an (seconde)/ 1F]

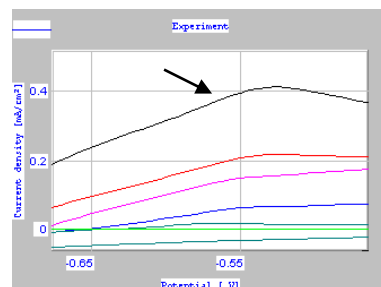
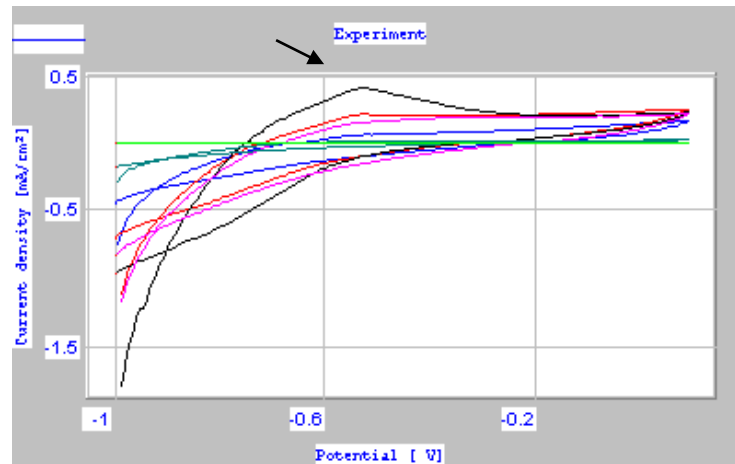
1 Faraday =96500 coulombs

*n : valence

* D : la densité

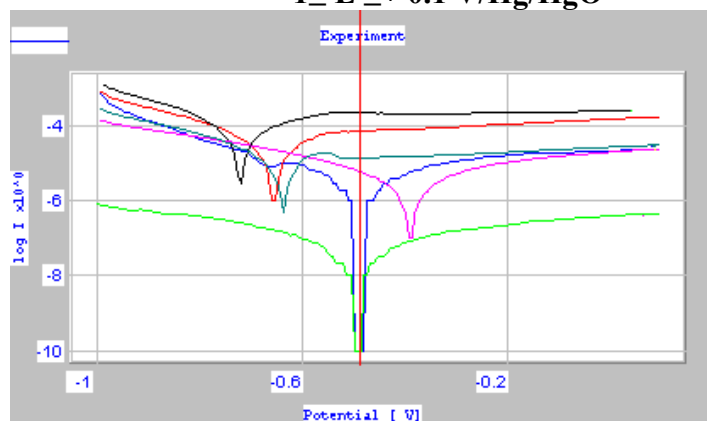
*M : la masse atomique

* i_{corr} : densité de courant



immersion de 15 minutes
immersion de 30 minutes
immersion de 60 minutes
immersion d'1 jours
immersion de 15 jours
immersion de 30 jours

Figure 30: Courbes courant- tension obtenues pour les différents temps d'immersion dans la solution électrolytique en absence de Cl^- , $-1 \leq E \leq +0.1$ V/Hg/HgO



immersion de 15 minutes
immersion de 30 minutes
immersion de 60 minutes
immersion d'1 jours
immersion de 15 jours
immersion de 30 jours

Figure 31 : Courbes Tafel, obtenues pour les différents temps d'immersion dans la Solution électrolytique, en absence de Cl^-

Temps d'immersion	Le taux de corrosion $\mu\text{m}/\text{an}$
15 minutes	182
30 minutes	489
60 minutes	1080
1jour	461
15 jours	83
30 jours	17.4

**Tableau IV.1. : Effet du temps d'immersion de l'acier F10 sur le taux de corrosion
En absence de chlorures**

Nous constatons que l'acier présente un seul pic d'oxydation dans ce milieu, $E_a = -0.526\text{V}/\text{Hg}/\text{HgO}$. L'intensité de ce pic croît pour des temps d'immersion inférieurs à 60 minutes. Au delà d'une journée, le courant de corrosion devient très faible. Ces remarques permettent de conclure que le milieu étant très basique, des hydroxydes de fer peuvent se former et passiver ainsi la surface du métal.

IV.1.2- Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique chlorurée à PH=13.50

Il est admis que la corrosion apparaît si la teneur en chlorures $[\text{Cl}^-]$ dépasse un certain seuil qui dépend du pH du béton. Généralement la corrosion est importante si, dans le béton au niveau des armatures le rapport des concentrations en chlorures et en hydroxydes $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-] \geq 0,6$ [23]. A partir de ça il est conclu que l'acier immergé dans la solution d'études chlorurée se corrode pour une concentration en $[\text{Cl}] \geq 0.189 \text{ mole/l}$, ce qui correspond à une masse en chlorure $m_{\text{NaCl}} = 0.4\text{g}$ pour un volume $V = 40\text{ml}$, de solution. Des masses allant de 0.3 à 0.6g en NaCl ont été additionnées pour mieux voir l'effet de l'augmentation de la concentration en chlorures sur la corrosion de l'acier F10. Les courbes volta métriques superposées **Figure 32** obtenues pour un temps d'immersion égal à 60 mn, et l'exploitation des données des droites de TAFEL **Figure 33** correspondantes ont permis d'évaluer le taux de corrosion de l'acier en présences des différentes masses en NaCl **Figure 34**.

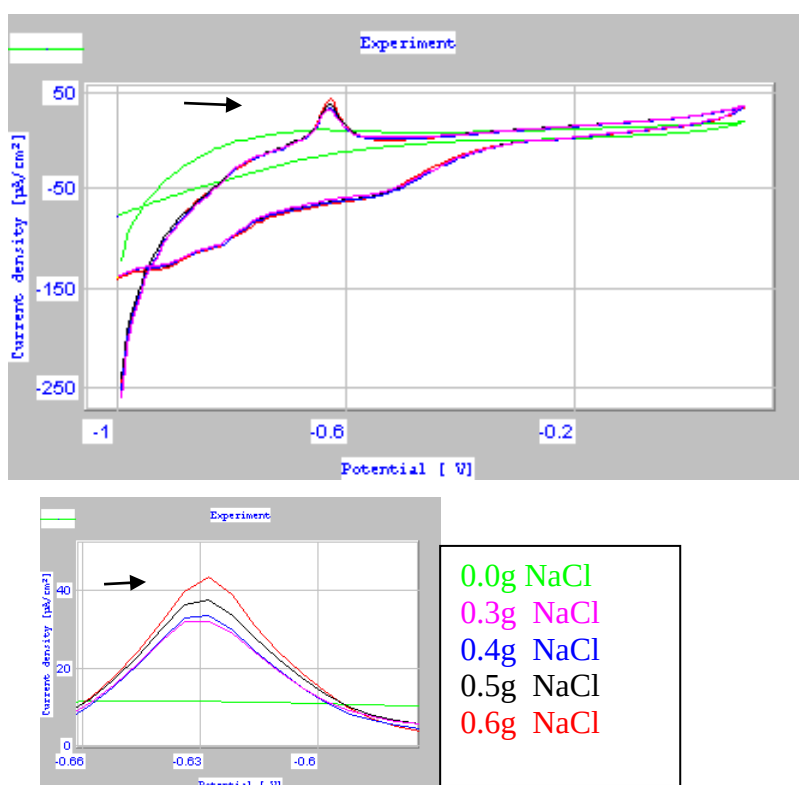


Figure 32: Evolution des courbes courant- tension obtenues pour les différentes masses en Na Cl ajoutées et en absence d'inhibiteurs, à t=60 min
 $-1 \leq E \leq + 0.1 \text{ V/Hg/HgO}$

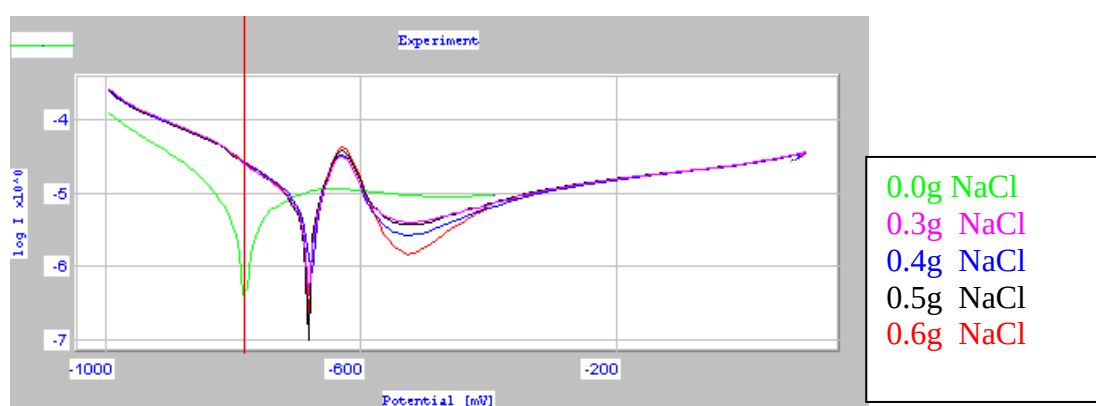


Figure 33: Courbes Tafel pour les différentes masses en Na Cl ajoutées en présence de Cl^- et en absence d'inhibiteurs à t=60 min

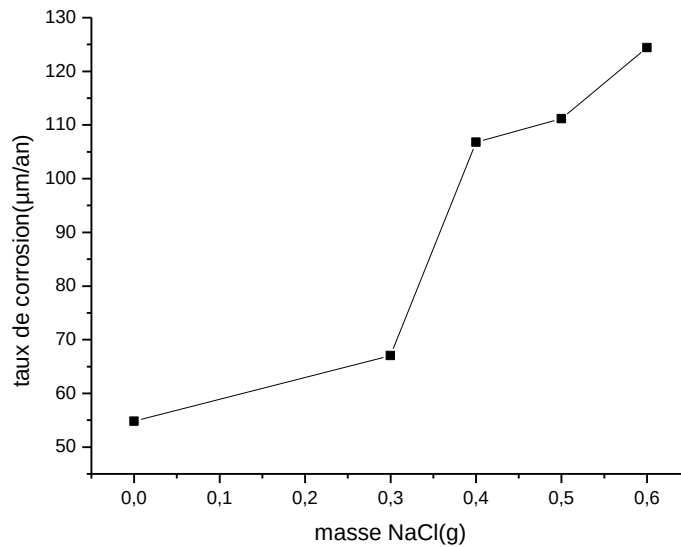
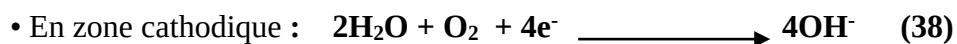
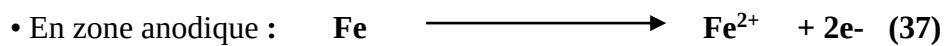


Figure 34 : Variation du taux de corrosion de l'acier en présence des différentes Masses en Na Cl en absence d'inhibiteurs à t=60min

On note clairement l'accroissement de la vitesse de corrosion avec l'augmentation des concentrations des chlorures ajoutés. Ce résultat est illustré sur la **Figure 34**, représentant l'évolution du taux de corrosion en fonctions des masses de Na Cl rajoutées.

L'ensemble des résultats obtenus a révélé respectivement que le temps de mesure où la corrosion est à son maximum est $t = 60$ minutes, et que la masse en chlorures la plus destructive est $m_{NaCl} = 0.6g$. La totalité des tests effectués en présence des inhibiteurs à tester se repose sur le choix de ces deux paramètres, là où l'acier est le plus vulnérable à la corrosion.

En absence de chlorures la corrosion des armatures comporte schématiquement deux étapes, lors d'un premier stade, se déroulent simultanément deux réactions :



la réaction (38) n'est possible que si la teneur en oxygène est assez élevée dans l'eau interstitielle. Lors de la deuxième étape du processus de corrosion, l'ion métallique (Fe^{2+}) dissout réagit avec les hydroxyles pour former un précipité qui recouvre l'acier suivant la réaction :



Dans un béton sain, c'est à dire si le $\text{pH} > 11$, et en absence totale de chlorures, on a formation de FeOOH couche protectrice suivant la réaction :



Le produit de recouvrement de l'acier par cette couche est assez étanche pour que l'eau ne puisse plus atteindre la surface métallique. Ainsi il est utile de dire que l'alcalinité du béton protège l'acier, chose confirmée par les voltammogrammes **Figure 30**.

En présence des chlorures, le produit de recouvrement ne devient plus étanche, et l'acier se corrode suivant l'enchaînement des réactions suivantes :



(FeCl_3^- : complexe instable)



Pour des faibles teneurs en chlorures, le produit initial qui se forme Fe(OH)_2 à partir de la solution (Fe^{2+} , Cl^- , OH^-) ne se transforme pas en lépidocrocite (γ - $[\text{8FeOOH}, \text{FeCl}]$) [23]. Lorsque la teneur en chlorure est assez élevée, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte I (2Fe(OH)_2 , FeOHCl , $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$), qui se transforme en lépidocrocite qui elle-même contient du chlore selon la réaction ci-dessous. Chose visuellement observée sur nos échantillons polarisés : un produit noirâtre recouvre ces surfaces. L'augmentation du courant d'oxydation est intimement lié à l'augmentation de la concentration des chlorures dans la solution.



Hydroxyde II

Rouille verte I

Hydroxyde I

Ces résultats sont confirmés par l'analyse de surface par microscope à balayage électronique (MEB). En effet, sur les micrographies **Figure 35**. On constate en effet, la micrographie **Figure 35- A** se rapporte à la surface de l'acier de 6mm de diamètre bien polie

et pris comme état de référence, on peut voir une surface assez nette où les stries de polissage apparaissent avec des traces de la pâte d'alumine restant sur les inclusions de la surface.

La comparaison de cette micrographie avec les deux surfaces du métal étudié est différente si on est en absence **Figure 35-B** ou en présence de chlorures **Figure 35-C** où dans ce cas de figure les chlorures de fer apparaissent de couleur grisâtre et sont bien observés sur la micrographie



Figure 35-A

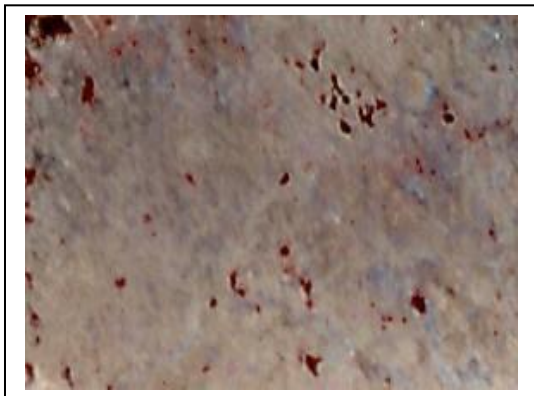


Figure 35-B



Figure 35-C

**Figure 35 :micrographies de l'acier F10 : (A)polie et pris comme état de référence
(B) en absence de chlorures immergé dans le milieu d'étude pH=13,5
(C) en présence de chlorures immergé dans le milieu d'étude pH=13,5**

IV.2-Etude du pouvoir inhibiteur des trois imines synthétisées,(inhib4,inhib5,et inhib6)

IV.2.1- Etude de l'efficacité inhibitrice de inhib (4) en absence et en présence de

Chlorures à pH=13.50

IV.2.1.1- Efficacité inhibitrice de inhib (4) en absence de chlorures

L'étude volta métrique de l'efficacité inhibitrice de inhib (4), en fonction de sa concentration, **Figure 36** a permis d'évaluer l'évolution du taux d'inhibition de inhib (4) **Figure 37**. Ce taux est aussi déterminé en fonction de sa concentration pour différents temps d'immersion **Figure 38**.

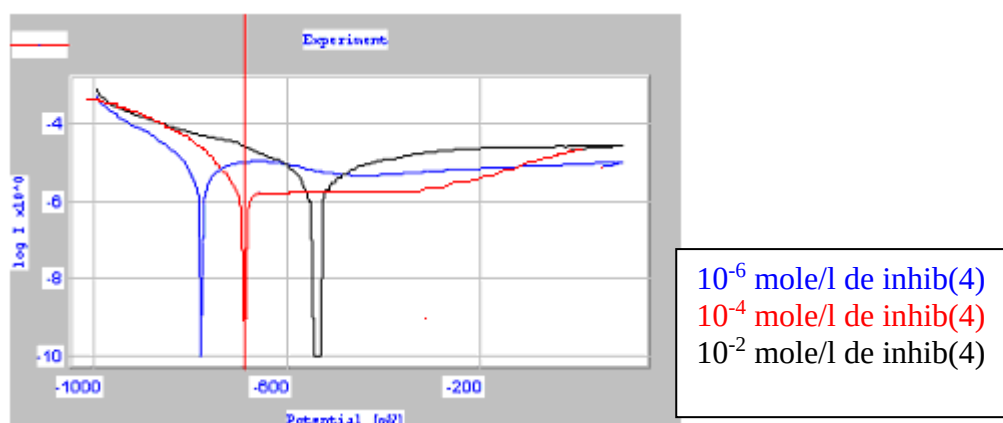


Figure 36 : Courbes Tafel obtenues à différentes concentrations de inhib(4) en absence de Na Cl , à t=60min

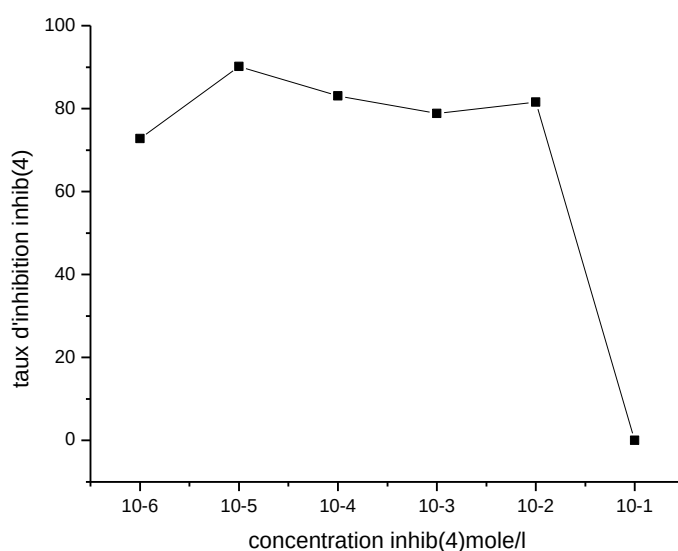


Figure 37 :Evolution du taux d'inhibition de inhib(4) en fonction de sa concentration en absence des chlorures à t=60 min

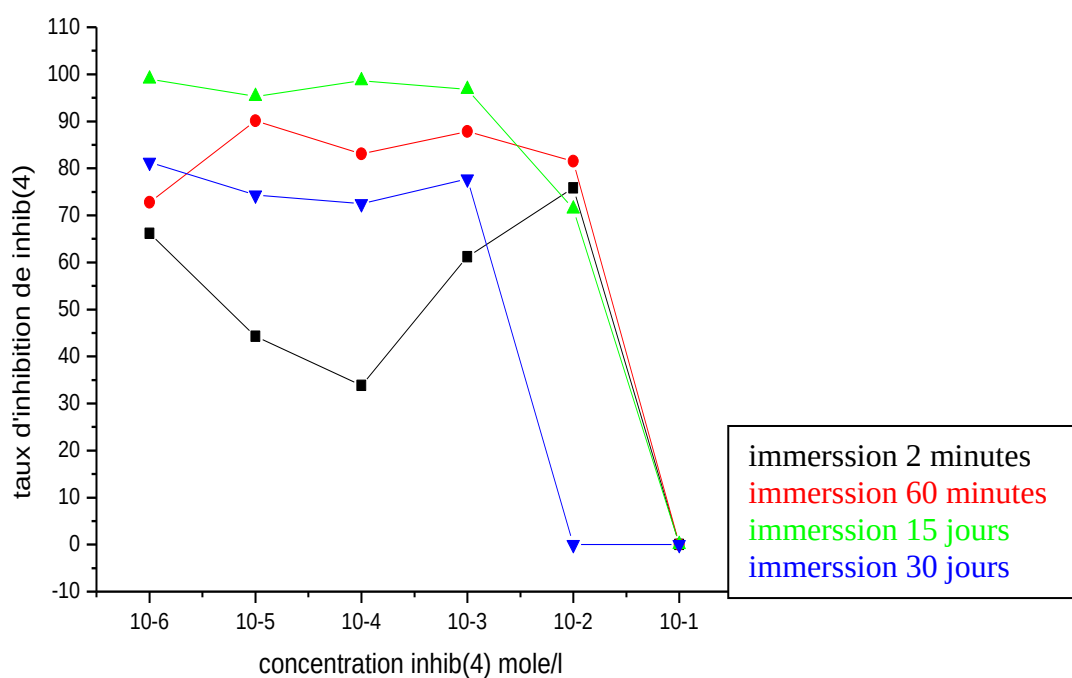


Figure 38 : Variation du taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations en inhib(4) pour différents temps d'immersion.

On remarque que inhib (4) présente un taux d'inhibition de la corrosion de l'acier F10 élevé, et que même si ce taux décroît si la concentration est très élevée, il reste toujours important jusqu'à 10^{-2} M. Le taux maximum est noté pour 10^{-5} M et un temps d'immersion égal à 15 jours.

Pour tous temps d'immersion, inhib (4) présente un bon taux d'inhibition et de manière presque constante pour toutes les concentrations sauf 10^{-1} M.

IV.2.1.2- Pouvoir inhibiteur de inhib (4) en présence de chlorure

Pour une évaluation du pouvoir inhibiteur de inhib(4) en présence d'ions agressifs, différentes masses de NaCl ont été ajoutées. L'évolution du taux d'inhibition en présence des différentes masses en NaCl et en fonction des concentrations en inhib(4) apparaît sur la **Figure 39**. Les mesures ont été prises après un temps d'immersion $t = 60$ min, où l'action des chlorures est néfaste.

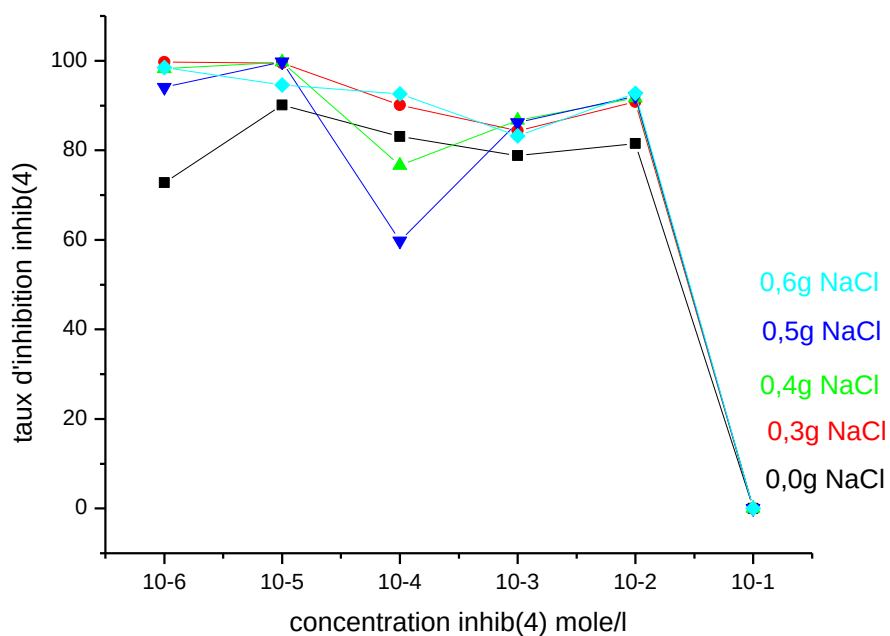
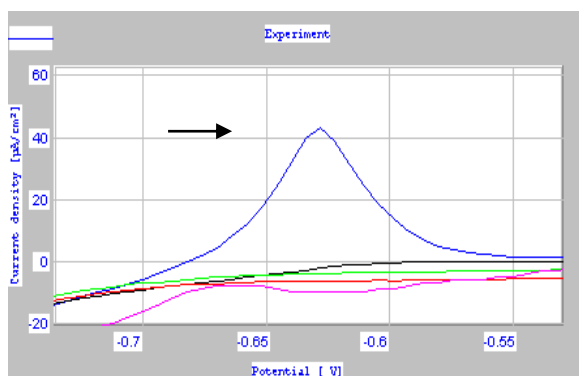
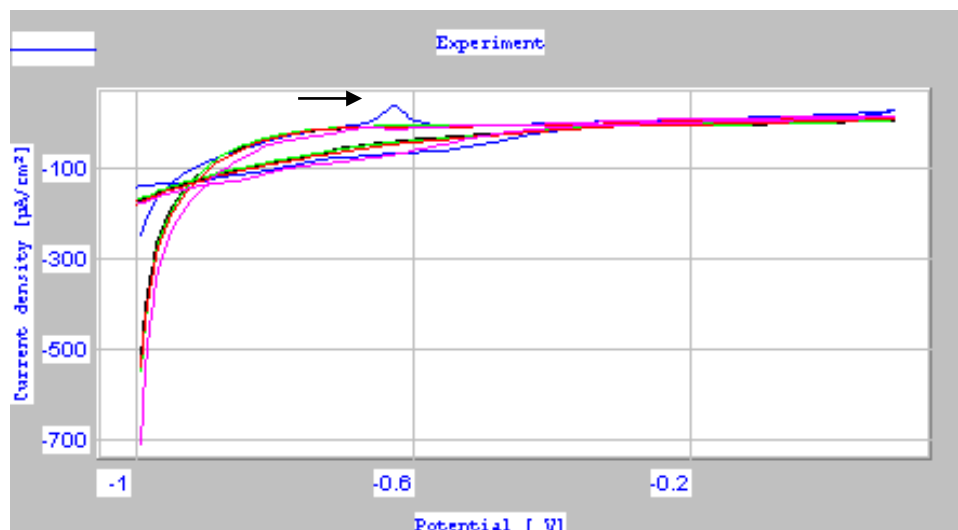


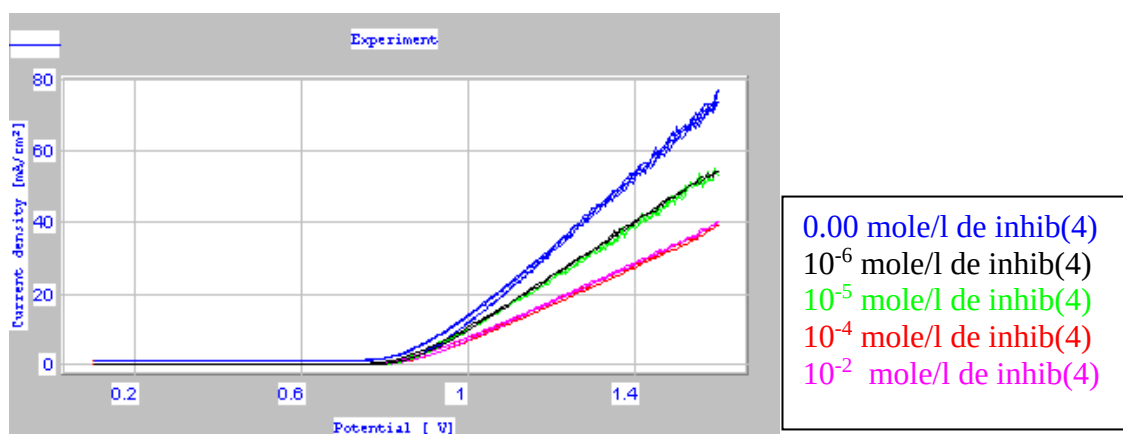
Figure 39 : Variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de inhib(4) et en présence des différentes masses de NaCl à t= 60min

Pour toutes les concentrations en chlorures, inhib 4 présente des taux d'inhibition élevés et presque identiques quelles que soit sa concentration inférieure à 10^{-1} M. Les cyclovoltamogrammes, correspondant à 0.6g de NaCl sont représentés en **Figure 40 ,41**.



0.00 mole/l de inhib(4)
 10^{-6} mole/l de inhib(4)
 10^{-5} mole/l de inhib(4)
 10^{-4} mole/l de inhib(4)
 10^{-2} mole/l de inhib(4)

Figure 40: courbes courant- tension- obtenues pour $m_{\text{NaCl}} = 0.6\text{g}$ et en fonction de $C_{\text{inib}(4)}$, à $t=60\text{min}$, $-1 \leq E \leq + 0.1 \text{ V/Hg/HgO}$



0.00 mole/l de inhib(4)
 10^{-6} mole/l de inhib(4)
 10^{-5} mole/l de inhib(4)
 10^{-4} mole/l de inhib(4)
 10^{-2} mole/l de inhib(4)

Figure 41: Courbes courant- tension obtenues pour $m_{\text{NaCl}} = 0.6\text{g}$ et $C_{\text{inib}(4)} = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-2} \text{ mole/l}$, à $t=60\text{min}$, $+ 0.1 \leq E \leq + 1.6 \text{ V/Hg/HgO}$

D'une manière générale, on note des taux d'inhibition importants **tableau IV.2** pour des concentrations en inhib (4) allant jusqu'à 10^{-2}M , la meilleure valeur correspond à la concentration de 10^{-5}M en inhib (4) pour une masse en NaCl $m_{\text{NaCl}} = 0.6\text{g}$. Appart pour la concentration 10^{-3}M où on remarque une légère décroissance du taux d'inhibition. Le taux d'inhibition est supérieur en présence des chlorures qu'en leurs absences et les fortes concentrations en inhib (4) accélèrent la corrosion de F10.

La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus pour cet inhibiteur, confirme son action inhibitrice importante que se soit en présence ou en absence de chlorures. Le taux d'inhibition est plus faible dans le milieu exempt de chlorures **tableau IV.2**

	Concentration inhib (4) mole/l	Taux d'inhibition de inhib (4)
Absence de Cl^-	10^{-6}	72.75
	10^{-5}	90.14
	10^{-4}	83.08
	10^{-2}	81.54
Présence de Cl^-	10^{-6}	98.50
	10^{-5}	94.55
	10^{-4}	92.60
	10^{-2}	92.73

TableauIV.2:Variation du taux d'inhibition de inhib (4)en absence et en présence de Cl^-

IV.2.2- Etude du pouvoir inhibiteur de inhib(5)

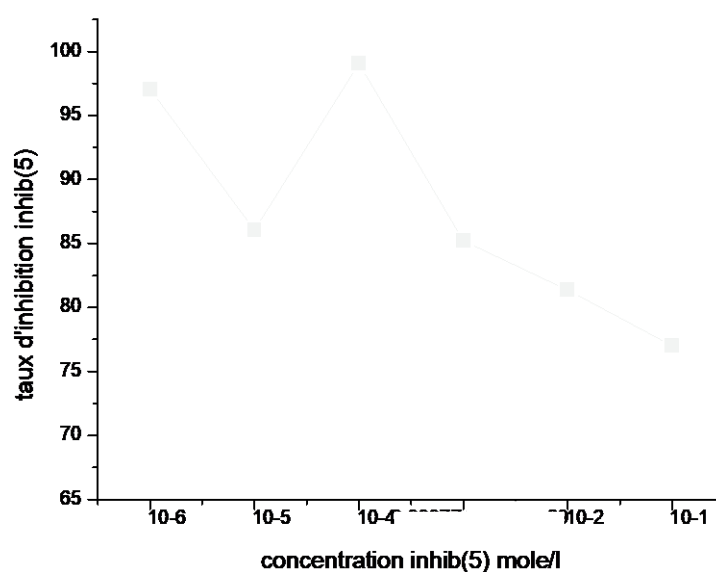
IV.2.2.1- Etude de l'efficacité inhibitrice de inhib (5) en absence de chlorures

De la même manière que pour inhib (4), nous avons examiné l'action inhibitrice de inhib(5).L'exploitation des voltamogrammes obtenus, ainsi que l'exploitation des courbes de TAFEL a permis d'évaluer les paramètres électrochimiques résumés dans **tableau IV.3**.

La variation du taux d'inhibition de cette corrosion en fonction de la concentration en inhib(5) est illustrée en **Figure 42**.

Concentration inib(5) mole/l	E(corr) mV/Hg/HgO	I(corr) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Rp $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Taux de corrosion Um/year	Taux d'inhibition $((i_0-i)/i_0)*100$
10^{-6}	-314	0.605	202	7.087	97.03
10^{-5}	-383	2.846	47.67	33.29	86.04
10^{-4}	-539	0.190	445	2.226	99.06
10^{-3}	-746	6.296	9.21	73.64	69.12
10^{-2}	-510	3.797	20.31	44.42	81.37
10^{-1}	-426	4.687	8.85	54.83	77.01

Tableau IV.3 : Les paramètres électrochimiques et les taux d'inhibition en fonction de la concentration en inhib (5)



**Figure 42 : Variation du taux d'inhibition avec la concentration de inhib (5)
En absence de NaCl**

En effet, nous observons une diminution de i_{corr} et R_p et une augmentation du taux d'inhibition pour des concentrations inférieures à 10^{-4}M en inhib (5). Au delà de cette valeur, une décroissance de ce paramètre est observée quoi que sa valeur reste toujours notable **Figure 42**. L'imine inhib (5) présente donc une bonne action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 même en absence de chlorures.

IV.2.2.2- Pouvoir inhibiteur de inhib (5) en présence de chlorures

Les mesures sont prises après un temps d'immersion $t = 60$ minutes. Les voltamogrammes tracés pour une masse de 0.6g en NaCl **Figure 43, 44** explicitent clairement l'effet inhibiteur de ce composé organique. Le courant de dissolution a totalement disparu en présence de cette imine et le potentiel de corrosion est fortement basculé vers des valeurs plus positives si la concentration en inhib (5) augmente se qui implique une diminution de la corrosion.

Les taux d'inhibition en présence des différentes masses en NaCl et en fonction des concentrations en inhib (5) apparaissent sur la **Figure 45**.

Ainsi, l'action inhibitrice est mise en évidence pour des concentrations $C_{\text{inhib}(5)} \leq 10^{-2} \text{M}$;néanmoins,ce composé, ne présente pas des propriétés inhibitrices meilleures en présence des chlorures comme son homologue inhib(4) .Dans ce cas de figure les chlorures ne renforcent probablement pas la couche protectrice formée sur le fer.

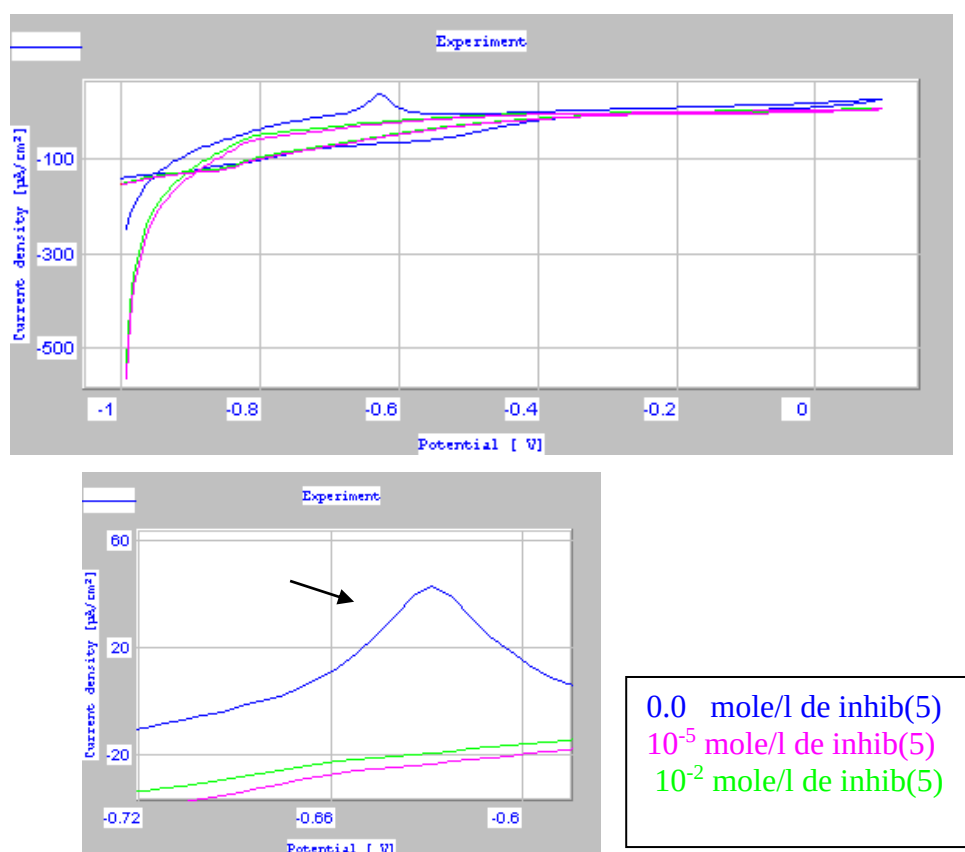


Figure 43: Courbes courant- tension obtenues pour $m_{\text{NaCl}} = 0.6\text{g}$ et $C_{\text{inhib}(5)} = 10^{-5}, 10^{-2}$ mole/l , à $t=60\text{min}$, $-1 \leq E \leq + 0.1 \text{ V/Hg/HgO}$.

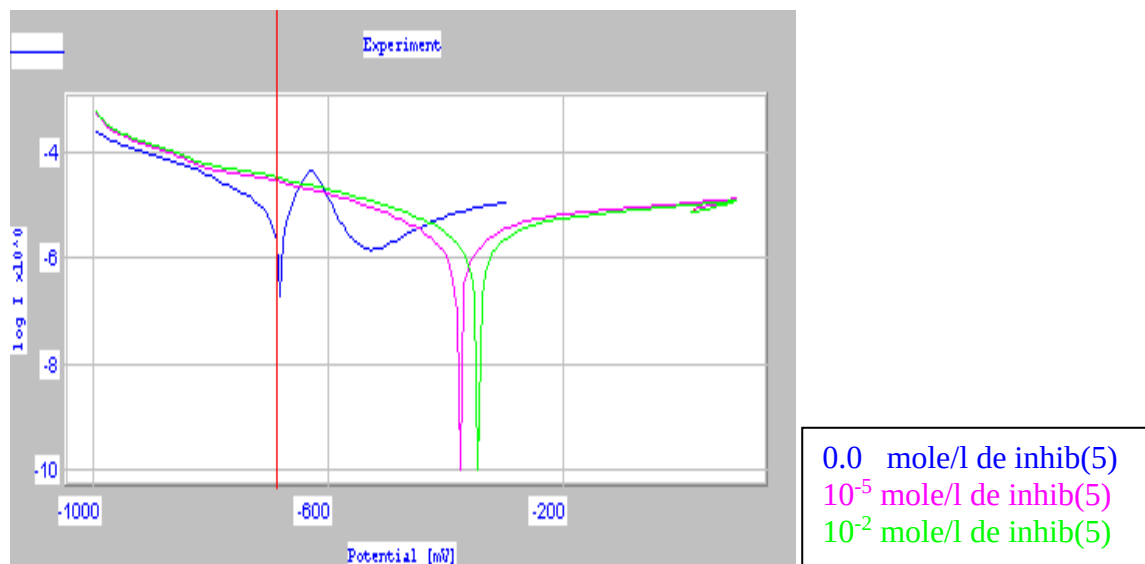


Figure 44 : Courbes Tafel, $C_{\text{inib}(5)} = 10^{-5}, 10^{-2}$ mole/l, $m_{\text{NaCl}} = 0.6\text{g}$ à $t = 60\text{min}$

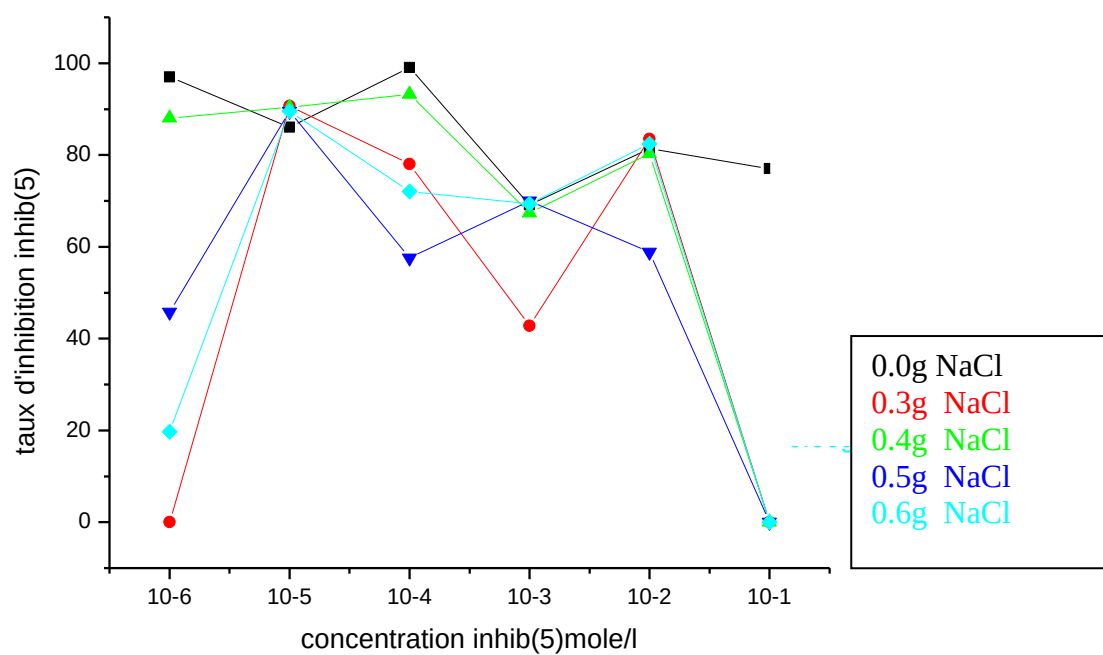


Figure 45 : Variation du taux d'inhibition de $\text{inhib}(5)$ en fonction de sa concentration et en présence de NaCl à $t = 60\text{min}$

IV.2.3- Etude du pouvoir inhibiteur de inhib (6)

IV.2.3.1- Etude de l'efficacité de inhib (6) en absence de chlorures

L'exploitation des voltamogrammes obtenus a permis d'évaluer les taux d'inhibition en fonction de la concentration de inhib (6) pour $t=60$ minutes .**tableau IV.4**

L'évolution du taux d'inhibition avec le temps et en fonction des différentes concentrations en inhib (6) est illustrée dans la **Figure 46**.

	Concentration inhib (6) mole/l	Taux d'inhibition de inhib (6)
Absence de Cl^-	10^{-6}	92.93
	10^{-5}	90.14
	10^{-4}	58.46
	10^{-3}	92.88
	10^{-2}	83.91
	10^{-1}	92.88

Tableau IV.4 : Evaluation du taux d'inhibition en fonction de la concentration de inhib(6) pour $t=60$ minutes

On note que le composé inhib (6) a une bonne action inhibitrice quelque soit sa concentration .Le maximum correspond à $C_{\text{inhib (6)}} = 10^{-6}\text{M}$

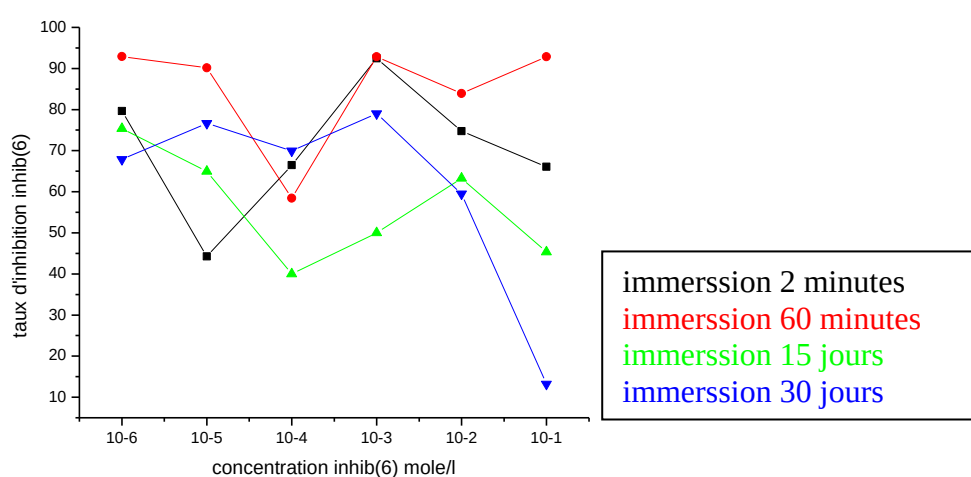


Figure 46 : Evolution du taux d'inhibition avec le temps d'immersion et en fonction des différentes concentration en inhib(6) en absence de chlorures

IV.2.3.2 - Pouvoir inhibiteur de inhib (6) en présence de chlorures

L'évolution du taux d'inhibition en présence des différentes masses en NaCl rajoutées et en fonction des concentrations en inhib (6) apparaît dans la **Figure 47**

Les cyclovoltamogrammes correspondants aux deux concentrations les plus efficaces 10^{-4} , 10^{-3} et pour un temps de mesure égale à soixante minutes sont représentés sur **Figure 48, 49**.

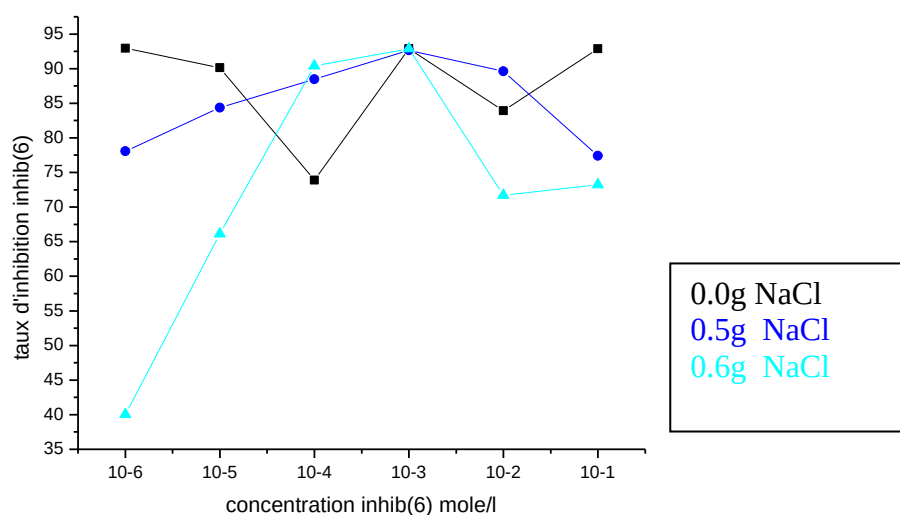


Figure 47 : Variation du taux d' inhibition en fonction de la concentration de inhib(6) en présence des différentes masses de Nacl à t=60min

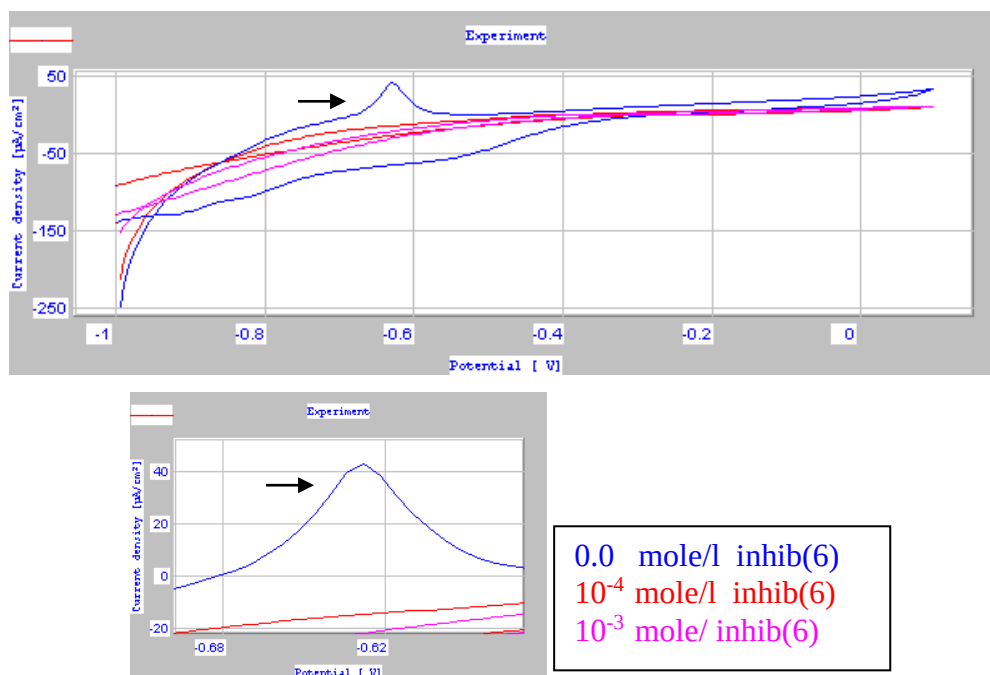


Figure 48: Courbes courant- tension- , $m_{NaCl}=0.6g$ pour $C_{inib(6)}=10^{-4}$, 10^{-3} mole/l à t=60min , $-1 \leq E \leq +0.1$ V/Hg/HgO

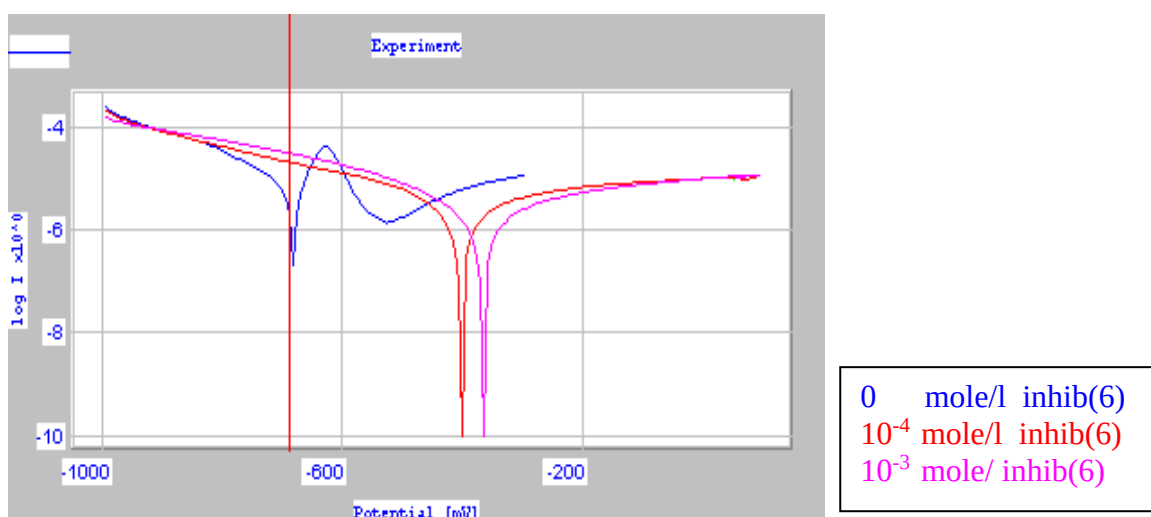


Figure 49 : courbes Tafel à différentes masses de NaCl et
 $C_{\text{inib (6)}} = 10^{-4}, 10^{-3} \text{ mole/l}, t=60\text{mins}$

Le taux d'inhibition croît jusqu'à la concentration de 10^{-3}M en inhib (6). Au delà l'effet inverse est observé. Sur la **Figure 47**, tracée pour des concentrations en inhib (6) égales à 10^{-4}M et 10^{-3}M , on observe une diminution de la vitesse de corrosion et un déplacement anodique notable de e_{corr} . En présence de 0.6g de chlorure de sodium, le taux est inférieur à sa valeur qu'en leur absence. Là également on peut dire que les ions Cl^- ne font pas améliorer le blocage des sites actifs.

IV.3- Etude comparative sur le degré d'efficacité des trois imines étudiées:

Le degré d'efficacité inhibitrice des trois produits étudiés inhib (4), inhib (5) et inhib (6) est représenté sur la **Figure 50**. A titre d'exemple, sont donnés, les cyclovoltamogrammes en, **Figure 51 52, 53** tracés pour une concentration en inhibiteur égale à 10^{-3}M et une masse de chlorure de sodium égale à 0.6 grammes.

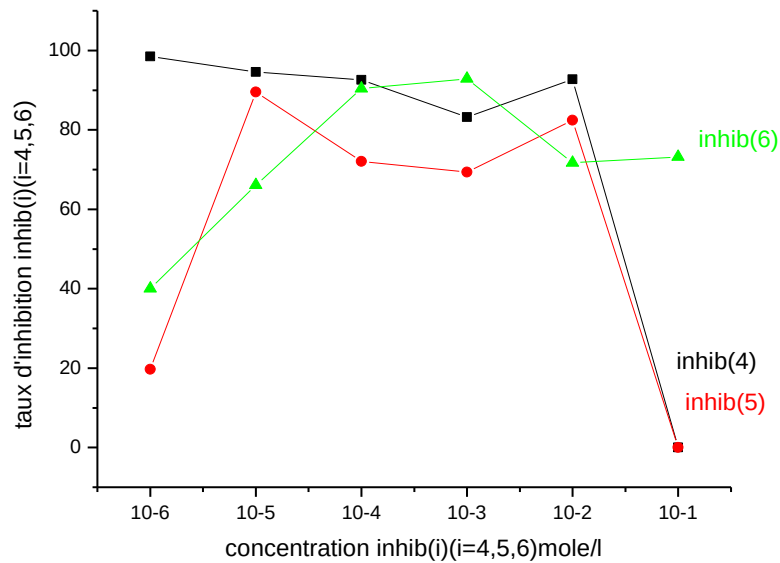
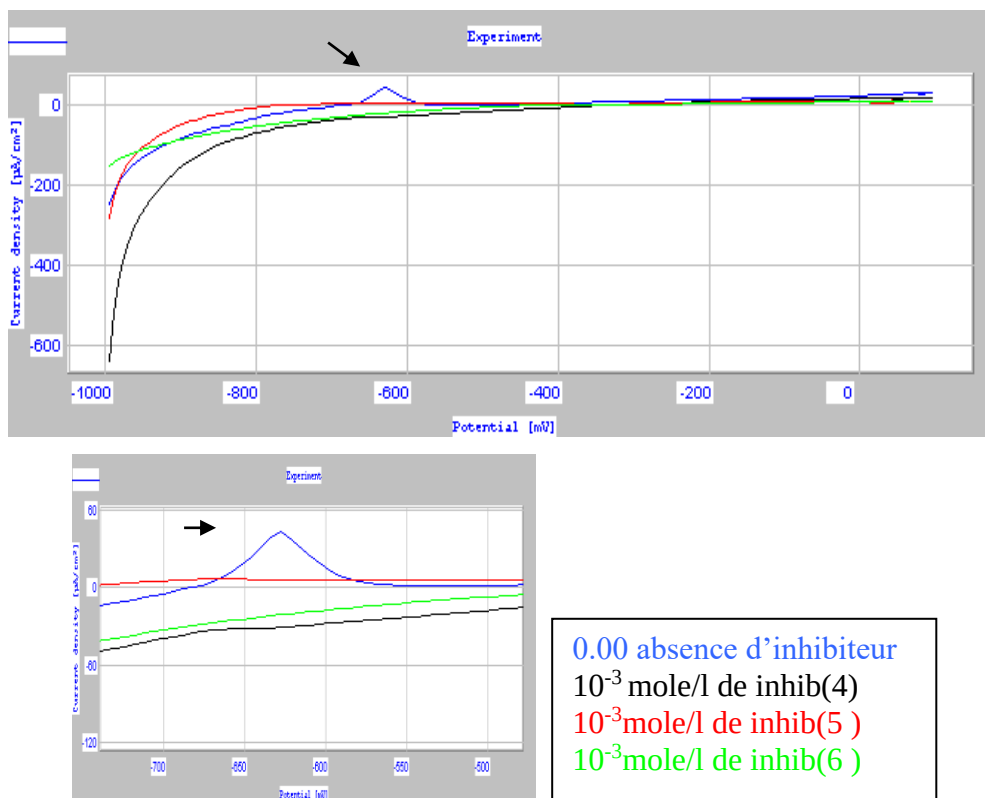


Figure 50 :variation du taux d'inhibition avec la concentration de inhib(i) (i:4,5,6,) en présence de chlorures, $m_{NaCl}=0.6g$ à $t=60$ min



**Figure 51: Courbes courant- tension- balayage aller , concentration inhib(i) (=4,5,6) = 10^{-3} mole/l , $m_{NaCl}=0.6g$, à $t=60$ min
 $-1 \leq E \leq + 0.1$ V/Hg/HgO**

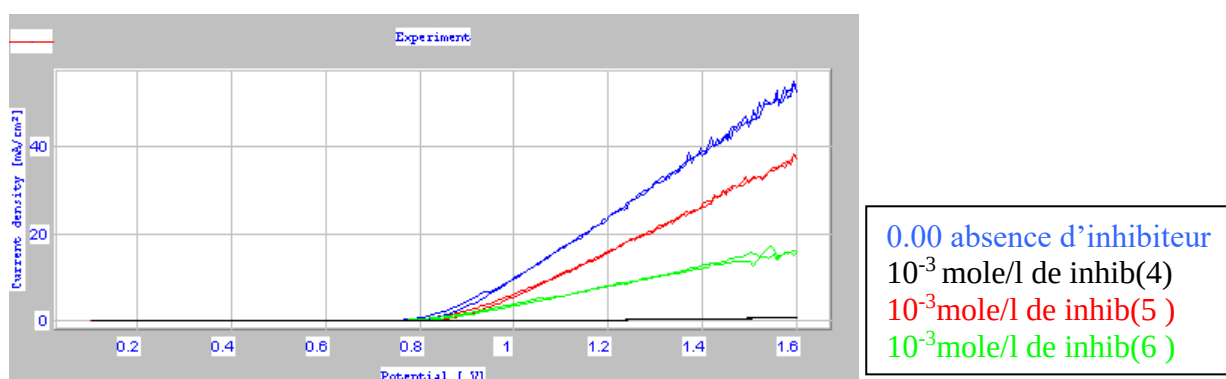


Figure 52 : Courbes courant- tension- balayage aller , concentration
inhib(i) (i=4,5,6) = 10^{-3} mole/l , $m_{NaCl}=0.6g$
 $+0.1 \leq E \leq +1.6$ V/Hg/HgO

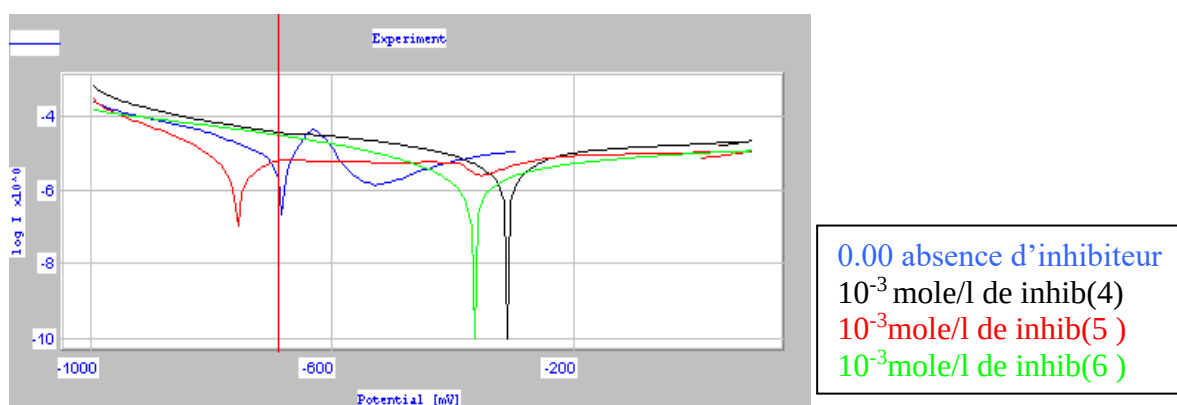


Figure 53: Droites de TAFEL tracées pour , concentration
inhib(i) (=4,5,6) = 10^{-3} mole/l $m_{NaCl}=0.6g$ à $t= 60min$

D'après ces résultats, il ressort que tous les composés étudiés sont de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier F10 dans le milieu simulant l'eau interstitielle du béton à faibles concentrations .L'adsorption de ces produits sur la surface métallique suite à des liaisons de coordinance avec le doublet électronique de l'azote de l'imine est la cause principale de cette inhibition qui peut être affectée par l'effet électrique des substituants..

L'imine symbolisée par inhib (4) présente la meilleure action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier étudié dans ce milieu .Une séquence de cette action peut être établie : **Inhib(4) > inhib(6) > inhib(5) .**

Cette différence de comportement peut être due principalement à la différence de structures relatives aux trois molécules.

L'inhibiteur inhib(4) : **2,4di (2'-hydroxyphenyl imino) pentane** présente plus de possibilité d'adsorption sur le fer, comparé à son homologue inhib(5); **1,2di phenyl,1,2 (2'-hydroxyphenyl imino) éthane**. Dans le premier composé la molécule est plus flexible et peut encrager mieux le Fe^{2+} . L'effet de la chaîne carbonée est ainsi mis en évidence confirmant aux travaux antérieurs [62,63].

La comparaison du degré d'efficacité de inhib(4) et inhib (6) , peut nous amener à dire qu'un effet de nature du substituant est aussi marqué. En effet, inhib(6) étant une imine substituée par les deux groupements phényles présente une efficacité moindre que l'imine inhib(4) substituée par les groupements méthyles .Cela est dû probablement à la présence des groupements phényles qui causent un encombrement stérique pouvant gêner l'encrage des Fe^{2+} par les fonctions imines et diminuant par conséquent l'adsorption de ces composés organiques .Ce résultat est en bon accord avec la bibliographie[85,86].

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence de la structure des inhibiteurs organiques sur leurs efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction F10, en solution basique chlorurée aérée de pH= 13.50, simulant le milieu interstitielle armature / béton.

Pour cela nous avons synthétisés trois imines bases de schiff à savoir :

- **2,4di (2'-hydroxyphenyl imino) pentane**
- **1,2di phenyl,1,2(2'-hydroxyphenyl imino) éthane**
- **1,3di phenyl,1,3 (2'-hydroxyphenyl imino) propane**

La caractérisation de ces produits par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse RMN , IR et UV, nous a permis de confirmer leurs pureté et les structures correspondantes proposées suite aux résultats de l'analyse élémentaire .

L'étude de l'inhibition de la corrosion au moyen de ces trois imines bases de schiff à montré que ces composés présentent des taux d'inhibition élevés soit en absence ou en présence de chlorures.

Les résultats obtenus révèlent que l'imine inhib(4) est meilleure inhibitrice que ses homologues inhib(5) et inhib(6) .

La structure des composés influe d'une manière remarquable. L'efficacité des trois inhibiteurs suit la séquence:



La fixation de l'inhibiteur se fait par sa fonction active. Le doublet libre de l'imine établit probablement une liaison chimique avec la surface métallique, et le reste de la molécule renforce cette liaison par des liaisons électrostatiques dues au pouvoir donneur d'électron des substituants.

L'hybridation sp^3 du méthyle greffé et la présence du pont CH_2 dans la molécule acquiert à cet inhibiteur une souplesse et un espace de fixation plus grand sur la surface du métal ce qui explique le pouvoir inhibiteur important de cette imine

La présence du cycle phénylique dans inhib(6) qui malgré son pouvoir donneur d'électrons plus important que le méthyle, présente un taux d'inhibition moins important ceci est dû à l'encombrement stérique engendré par celui-ci qui gêne sa fixation. Ces inhibiteurs agissent par adsorption chimique plutôt que par adsorption physique.

D'après l'ensemble des résultats, les chlorures contribuent dans le renforcement de la couche passivante notamment pour inhib (4).

Les méthodes électrochimiques que nous avons utilisées nous ont permis d'apprécier le comportement de l'acier F10 en milieux simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de chlorures et de déterminer les taux d'inhibition de nouvelles molécules. Cependant les résultats obtenus restent insuffisants pour expliquer les processus d'inhibition .

Finalement, on conclue que ces nouveaux composés sont des inhibiteurs efficaces en faibles concentrations de la corrosion de l'acier de construction F10 en milieu simulant l'interface acier/ béton ce qui ouvre une perspective de les utiliser dans le secteur du bâtiment et travaux publics.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.D.Braun, E.E.Lopez , D.P.Volmer. "corros.sci." 34 .1251. (1993).
- [2]H.H.Uhlig. "the corros. handbook", J.Wiley and Sons Inc.,USA, 125 .207 (1948).
- [3] W.Flick. "corros.inhibition an industrial guide".second ed.,Noyes Publications.USA.(1993).
- [4] I.L.Rozenfeld. "corros.inhibitors",McGraw-Hill.New York.(1981).
- [5]S.S.A.Eirehim, S.A.M.Rafaey, F.Taha, M.B.Saleh, R.A.Ahmed, "J.appl.electrochem."31.429. (2001).
- [6] G.Trabanelli, V.Carasetti, M.G.Fontana, R.W.Staehle. "advances in corros.sci. and technol.", Plenum Press.147.(1970).
- [7] S.L.Granese, B.M.Rosales, C.Oviedo, J.O.Zerbino."corros.sci.",33. 1439(1992).
- [8] F.Bentiss, M.Lagrennee, M.Traisnel, J.C.Hornez." corros. sci. " .55 .968(1999).
- [9] T.Szauer, Z.Klenowicz, Z.Szlarska-Smialowska." corros. sci." . 36.400. (1980).
- [10]T.J.Sorrer,H.A.El-Dahan,N.G.El-SayedAmmer."J.mater.sci.technol."15(1999).
- [11] M.N.Desai, M.B.Desai. "corros.sci." . 24. 649. (1984).
- [12] M.A.Quraishi, J.Rawat, M.Ajmal. "corros. sci. ". 54. 996. (1998).
- [13] A.Singh, R.S.Chaudhary."corros. sci.". Brit. 31. 300. (1996).
- [14] D.Eurof Davies, Q.J.M.Slaiman." corros.sci." . 13 .891. (1973).
- [15] I.A.Raspini. "corros. sci." . 49 .821. (1999).
- [16] B.A.El-Nabey, E.Khamis, G.Thompson, J.Lawson. "surf.coat.technol." . 28.83.(1986).
- [17] S.Reugamani, S.Muralidharan, M.AnbKulandainathan. "J.appl.electrochem." 24.355. (1994).
- [18] G.GHERNOUS. "thèse de magister". Setif (2004).
- [19] E.MC.CAFFERTY, N.HAKHERMAN. "J. electrochem.soc."119.99.(1972).
- [20] B.BECHET. "thèse de 3^{ème} cycle". Paris(1980).
- [21] L.FELLONI. "corrosion sci." . 8.133.(1968).
- [22]N. BOUAOUDJA . "matériaux métalliques". office des publications universitaires. Ben Aknoun (Alger).
- [23]K.E. Heusler, D.LANDOLT, S.TRASATTI." pure and appl.chem." . 61.19.(1989).
- [24] M.G.FONTANA. "corrosion eng.". Mc Graw-HillBook Company.(1986).
- [25] H.H.UHLIG , RW.REVIE."corrosion and corros.control". Jhon Wiley .441. (1985).

- [26] B.G. MEADER."précis de métallurgie". Narthar (1990).
- [27] I. Lukovits, E. Kalman, G. Palinkas,."corros. sci.". 51 .201 .(1995).
- [28] CROLET." métaux et alliages Passivables". (1994).
- [29] G.BUTLER, D.OWEN."corros.sci.". 9.603 .(1969).
- [30] J.BROOMFIELD."corros. of steel in concrete: indierstanding, investigation and repair". Spon.122.140 (1997).
- [31] L.COLOMBIER."encyclopedia universal". (1985).
- [32] R.J. CHIN, K. NOBE." J. electrochem. Soc". .118.545 .(1971).
- [33] R.ALKIRE, A. CANGELLARI. " J. electrochem.soc". 136.913. (1989).
- [34]C.GIRARD. "Technical Facilitie Management(ST/TFM)CERN".Suisse.
- [35] K.TUTIK. "corros. of Steel in Concrete Swidish cement and concrete".
Reasearch Institute".Stockholm. (1982).
- [36] M.POURBAIX."atlas electrochim. Equilibria in Aqueous Solution".1.644(1974).
- [37] A. RAHARINAIVO, G.ARLIGUIE, T.CHAUSSADENT, G.GRIMALDI,
V.POLLET, G. TACHÉ." La corros et la protection des aciers dans le béton".
.Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées. Paris. (1998).
- [38] F. DERRIEN." la corros. des matériaux métalliques dans le Bâtiment".
Ed. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. (1990).
- [39] J.M.SERVER, Z.SZLARSKA-SMILOVSKA. "Extended Abstrat of the 166th
meeting of electrochem.soc".Louisiana. 328. (1981).
- [40] D. LANDOLT."corros et chimie des surfaces des Métaux". presses
polythechniques et universitaires romandes.(1993).
- [41] C.BASALO." les Canalisations d'eau et de gaz, technique et documentation"
.Lavoisier. (1987).
- [42] H.P.LECKIE, H.H.UHLIG."J.electrochem. .soc.".113.1262.(1966).
- [43] G.R.Cameron, A.S.Chuiuin."electrochem. techniques for corros. Engineering"
R.Baboian. Houston. 183 .189. (1986).
- [44] T.KODAMA."proc.int.congr.Corrosion". 5.223.227.(1971).
- [45] I.L.FREIMAN, K.M.KOLOTYRKIN. " Zashch Metal ".Vol5 .139. (1961).
- [46] R.C.SALVAREZZA, D.V.VASQHEZ, A.D.ARNTA." electrochem.acta".
Vol 32. 142.143. (1987).
- [47] K.J.VETTER, H.H.STREHBLOWS." ber bunsengs physics chem."
vol74. 1024.(1970).
- [48] H.H.UHLIG." corrosion et protection".DUNOD .92.Paris.(1970).

- [49] G. JORV, Q.VENNESLAND, H.S. BUSAIDY." diffusion of dissolved oxygen through concrete". magazine of concrete Research. 11.12. (1986).
- [50] J.A.GONZALEZ." on the mecanism of steel corrosion in Concrete, the role of oxygen diffusion". magazine of concrete Research. 42, 150.153 (1990).
- [51] R.F.M BAKKER." Corros. of steel in concrete".Rilem Technical Committee 60-Csc,P. Chapman and Hall. London. 22.55 .(1988).
- [52] J.P Broomfield."assessing corros. Damage on Reinforced Concrete Structure, and corros protection on steel in Concrete". actes de conférence inter-national. université de Sheffield. vol.1. 1.25.
- [53] D.L Spellman, R. F. Stratfull, Concrete Variables and Corrosion Testing. Highway Research Record, 423, 1973.
- [54] R. CRESSON ,T. GUDIN , G. TACHE." Corros. et protection des métaux dans le Bâtiment". (1998).
- [55] A.ARLIGUIE, T.CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, V. POLLET, G .TACHE, "la corros. et la protection des Aciers dans le Béton". (1998).
- [56] E.HEITZ."monitoring corrosion inhibition in Practice". 4 e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ferrare. 432. (1975).
- [57] I. DABOSI , C.DESLOUIS, M.DUPRAT, M.KEDDAM ."corros. inhibitions study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques". J.electrochem. Soc 130 4. p. 761. (1983).
- [58] G.Larramona, C.Gutiérrez."j.electrochem.soc."136 .2171. (1981).
- [59] M.J.INCORVIA , S.CONTARINI ."X-ray photoelectron spectroscopy studies of metal/inhibitor systems : structure and bonding of the iron/amine interface". J. Electro- chem. Soc., 136 9. 2493. (1989).
- [60] F.M.DONAHUE , K. NOBE ." theory of organic corros inhibitors, Adsorption and linear free energy relationships". J. electrochem." Soc. 112 9. 886.(1965).
- [61] U.I. AUGUSTINSKY. "the role of chemical structure of organic compounds in corrosi. inhibition". New-Orléans. 134.
- [62] B.M. LARKIN, I.L. ROZENFELD."mechanism of action of corrosion inhibitor with anions of the type. Prot. of Metals". 17. 4. 329 .(1981).
- [63] C.C. NATHAN, C. DELLA ROCA."dangerous inhibitors and pitting". 4eme symposium européen sur les inhibiteurs de corros. Ferrare. 294. (1975).
- [64] Z.A. FOROULIS." Corros and corros. inhibition in the petroleum industry". Werk. u. Korrosion. 3. 121. (1982).
- [65] P. DUPIN , A. DE SAVIGNAC, A. LATTES. "hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure". informations chimie. 228/229. 169. (1982).
- [66] G. SCHMITT."6 eme symposium européen sur les inhibiteurs de corros." Ferrare.(1985).
- [67] K.SUZUKI ,T.KOUNO,E.SATO, T.MURATA ." corros.sci.". 38.7. 384.(1982).
- [68] G. SCHMITT."application of inhibitors for acid media". Brit. Corr. J. 19. 4. 165.(1984).

- [69] E.A.BARDASZ. "corros. control in petrochemical industry". 6^{eme} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ferrare. 1331. (1985).
- [70] A.D. MERCER. "the properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions". 5^e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ferrare. 563. (1980).
- [71] S. TURGOOSE. "the relevance of the stability of basic ferric benzoate to the inhibition by benzoate of the corrosion of iron". 6^{eme} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ferrare. 1041. (1985).
- [72] M. KOUDELA, J.SANCHEZ, J. AUGUSTINSKY. "on the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions". J. electrochem. Soc. 129. 6. 1186. (1982).
- [73] G.H. NANCOLLAS. "phosphate precipitation in corrosion protection : reaction mechanisms". 39. 3. 77. (1983).
- [74] C.C. NATHAN. "corros. inhibitors". (1973).
- [75] J.ABDUL-HAMID, M. AL-TAYIB. "corros. rate measurements of reinforcing steel in concrete by electrochemical techniques". ACI Materials Journal. (1988).
- [76] T. LORENTZ, C FRENCH. "corros. of reinforcing steel in concrete : effects of materialismmix composition, and cracking ". ACI Materials Journal. (1995).
- [77] E.Gulbrandsen, J.Kvarekvol, H.Mid. "proceedings of the 9th European Symposium on Inhibitors (9SEIC)". Ferrara. N.S. 11. 1013. (2000).
- [78] A.Samide, I.Bibicu, M.S.Rogalski, M.Preda. "study of the corrosion inhibition of carbon-steel in dilute ammoniacal media using N -cyclohexyl-benzothiazole-sulphenamida ". Corros. Sci. 47. 1119. 1127. (2005).
- [79] I. Felhosi, E. Kalman. "corrosion protection of iron by α,ω - diphosphonic acid layers". Corros. Sci. 47. 695. 708. (2005).
- [80] A.Srhiri, M.Etman, F.Dabosi. "electrochem.Acta ". 41. 429. 437. (1996).
- [81] N.E.Hamner "Corrosi. Inhibitors". Nathan. Texas. 1. (1973).
- [82] L.A MATHESON, N.NICHOLS. "trans.electrochem.Soc.". 73. 193. (1938).
- [83] D.BROWNING. "méthodes spectroscopiques". Masson. 34. (1978).
- [84] A.Guimier, Collectif d'auteur. "métallographie et techniques d'analyse". PYC livres. paris. 90. 101. (1998).
- [85] S.Muralidharan, S.Iyer. "J.electrochem.Soc.". India 48. 113. (1999).
- [86] J.O.Zerbino, J.R.Vilche. "J.appl.electrochem.". 11. 703. (1981).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et des complexes. J'exprime ma profonde reconnaissance, mes vifs et sincères remerciements à ma directrice de thèse M^{me} S. KERAGHEL, Maître de conférences à l'Université Ferhat ABBES de Setif qui a mis à ma disposition tous les moyens dont elle dispose pour pouvoir mener ce travail à terme

Je tiens également à exprimer ma haute estime et le témoignage de ma profonde gratitude à M^r A. OURARI, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS. Je le remercie très vivement pour son aide scientifique, qui sans lui une partie de ce travail n'aurait pas pu être réalisée, et aussi d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma thèse de Magister.

Mes remerciements s'adressent à M^{elle} D. ABDI et M^{elle} F. BENGHANEM Maîtres de conférences à l'Université Ferhat ABBAS de Setif pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

J'exprime enfin mes remerciements à tous les membres du laboratoire LEMMC et à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail en l'occurrence M^{elle} A. DJEDOUANI, M^r K. OUARI et M^r A. TABCHOUCHE.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE (I) GENERALITES

I.1-GENERALITES SUR LA CORROSION.....	3
I.1.1- Introduction.....	3
I.1.2- Définition de la corrosion.....	3
I.1.3- Types de corrosion.....	4
3.1- Corrosion chimique.....	4
3.2- Corrosion électrochimique	4
I.1.4- formes de corrosion.....	4
4.1- Corrosion uniforme.....	4
4.2- Corrosion galvanique.....	5
4.3 Corrosion caverneuse.....	5
4.4-Corrosion par piqures.....	5
4.5- Corrosion inter-granulaire.....	5
4.6- Corrosion sélective.....	5
4.7- Corrosion par érosion.....	5
4.8- Corrosion sous contrainte.....	5
4.9- Corrosion bacterienne.....	5
I.1.5- Principaux facteurs de corrosion	6
5.1 - Facteurs liés au milieu	6
5.2 - Facteurs liés au métal	6
2.1-Traitement thermique	6
2.2 -Traitement mécanique	6
I.1.6- Méthodes générales de protection	6
I.2- Notion Théorique sur le béton et la corrosion de l'acier dans le béton armé	6
I.2.1- Introduction.....	6
I.2.2- Notion sur le béton et la corrosion des structures métalliques dans le béton...	7
2.1- Notion sur le béton.....	7
1.1-Composition du béton.....	7
1.2- l'eau interstitielle.....	8

2.2- Corrosion des structures métallique dans le béton.....	8
2.1- Mécanisme de corrosion des armatures du béton	9
2.2-Les facteurs qui influents sur la corrosion des armatures de béton	12
a)Influence du gaz carbonique.....	12
b) Influence des ions chlorures.....	14
c) Influence des ions sulfates.....	16
d) Influence de l'oxygène.....	16
e) Influence de l'humidité et la température.....	17
f) Influence de la fissuration du béton.....	17
2.3- Mesure de la corrosion des armatures dans le béton.....	17
I.2.3 -Traitements curatifs et preventifs du béton et les structures metalliques	
Corrodées.....	19
3.1-le béton.....	19
3.2- Traitement des armatures corrodées.....	20
I.3- Les inhibiteurs de corrosion et leurs utilisation dans la protection des aciers..	21
3.1- Introduction	21
3.2- Définition.....	22
3.3-Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	22
3.1- Conditions d'utilisation.....	22
3.2- Utilisations industrielles courantes.....	22
3.4- Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	22
3.5- Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	23
3.6- Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique.....	24
3.7- Classes d'inhibiteurs.....	25
7.1- Inhibiteurs organiques.....	25
1.1- Composés organiques azotés.....	26
1.2- Composés organiques contenant de l'oxygène.....	26
7.2- Inhibiteurs inorganique.....	27
2.1- Inhibiteurs passivants.....	27
2.2- Inhibiteurs non pàssivants formant des composés peu soluble.....	28

2.3- Inhibiteurs des revêtements organiques.....	29
3.8- Exemples d'inhibiteurs utilisés dans la protection des armatures.....	30
a)- L'hydrazine.....	30
b)- Inhibiteurs de type adjuvants- migrateurs.....	30
c)- Autres composés.....	30

CHAPITRE (II)

DESCRIPTION DES METHODES D'ETUDE

II.1-METHODE ELECTROCHIMIQUE	32
1.1-Introduction	32
1.2- Voltamétrie cyclique.....	32
II.2- METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES	
2.1- Résonnance magnétique nucléaire RMN.....	37
2.2- Spectroscopie infra-rouge.....	37
2.3- Spectroscopie UV-VIS.....	37
2.4- Microscopie à balayage électronique MEB.....	38
II.3- CONDITIONS OPERATOIRES.....	38
3.1-Produits chimiques utilisés.....	38
3.2-le dispositif experimental.....	39
3.3- la solution electrolytique.....	39
3.4- choix de la vitesse de balayage et conditions operatoire.....	40

CHAPITRE (III)

SYNTHESE CHIMIQUE, CARACTERISATION ET ETUDE ELECTROCHIMIQUEDES INHIBITEURS

III.1- Synthèse chimique des composés organiques.....	41
III.2-Identification structurale des trois composés synthétisés.....	44
III.3- Caractérisation électrochimique des trois produits synthétisés.....	53

CHAPITRE(IV)
ETUDE DE L'INHIBITION DE L'ACIER DE CONSTRUCTION DANS UN MILIEU
SIMULANT L'INTERSTICE ACIER / BETON PAR LES TOIS COMPOSES
ORGANIQUES SYNTHETISES

IV.1- Comportement de l'acier F10 dans une solution non chlorurée et chlorurée a pH=13.50.....	54
1.1-Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique non chlorurée à pH=13.50.....	54
1.2- Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique chlorurée à pH=13.50.....	56
IV.2- Etude du pouvoir inhibiteur des trois imines synthétisées, (inhib4,inhib5,inhib6).....	61
IV.2.1- Etude de l'efficacité inhibitrice de inhib(4) en absence et en présence de chlorures à pH=13.50.....	61
1.1-Efficacité inhibitrice de inhib(4) en absence de chlorures.....	61
1.2- Pouvoir inhibiteur de inhib(4) en présence de chlorures.....	62
IV.2.2- Etude de l'efficacité inhibitrice de inhib(5) en absence et en présence de chlorures à pH=13.50.....	65
2.1- Etude de l'efficacité inhibitrice de inhib(5) en absence de chlorures.....	65
2.2- Pouvoir inhibiteur de inhib(5) en présence de chlorures.....	67
IV.2.3- Etude du pouvoir inhibiteur de inhib(6).....	69
3.1- Etude de l'efficacité de inhuib(6) en absence de chlorures.....	69
3.2- Pouvoir inhibiteur de inhib(6) en présence de chlorures.....	70
IV.3- Etude comparative sur le degré d'efficacité des trois imines utilisées.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	76

RESUME

Le béton armé, longtemps considéré comme un matériau idéal où les armatures étaient à l'abri de la corrosion, dû à la pénétration des chlorures génère aujourd'hui des coûts de réparation énormes. L'utilisation des barrières telles que les peintures et enduits pour minimiser l'humidité dans le béton est par fois insuffisante. Les autres modes de protections comme les méthodes électrochimiques (protection cathodique....) sont efficaces mais coûteuses.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la protection des armatures du béton (acier de construction F10) par de nouveaux inhibiteurs synthétisés "Imines base de Schiff".

Les paramètres électrochimiques et les caractéristiques de cette corrosion ont été déterminés.

Mots clés : corrosion, béton, Imines base de Schiff, inhibiteurs.

الملخص

يعتبر البيتون كمادة مثالية اين يكون الحديد الخاص للبناء معرض للتآكل و يؤدي ذلك الى تكاليف غالية و تصليحات متعددة بسبب تآكل الحديد الناتج عن تسلل الكلور و غاز ثاني أكسيد الكربون. يعتبر دهن البيتون مادة مكافحة لتآكل الحديد لكن لا يعتبر مثاليا لهذا يلجأ لاستعمال مواد عضوية مساعدة أكثر على منع هذا المفعول. فيما يخص هذا العمل قمنا بتحضير مركبات عضوية الامينات قاعدة شيف و قمنا باستعمالها كمثبطات للتآكل في وسط قاعدي شبه البيتون. الخصائص الكهروكيميائية تبينت باستعمال الفولياميترى. [الكلمات المفتاحية : التآكل، البيتون، الامينات، قاعدة شيف]

Abstract

In the concret, the iron is exposed to the corrosion result of diffusion of chlorid ions. Many ways are used to resolve this problem, one of them is using corrosion inhibitors.

In our study we prepared new organiques substances " Schiff bases " and used them in the protection of iron construction .

The electrochimical properties was defined by cyclic voltametry.

Keys words: corrosion, concret, schiff base, iron, inhibitors