

Table des matières

Table des matières	i
Liste des Abréviations	iv
Liste des figures	v
Liste des Tableaux	viii
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion à base de phosphate dans le béton.	
1.1: Introduction.....	5
1.2 : Définition de la corrosion	5
1.3 : Les différents types de corrosion.....	6
1.3.1 : La corrosion générale ou uniforme.....	6
1.3.2 : La corrosion localisée.....	6
1.3.3 : La corrosion galvanique.....	7
1.3.4 : Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse	8
1.3.5 : Corrosion intergranulaire.....	8
1.3.6 : Corrosion érosion ou corrosion cavitation.....	8
1.4: La corrosion des armatures dans le béton.....	9
1.5: Les Moyens de protection contre la corrosion.....	10
1.5.1 : Protection cathodique.....	10
1.5.2 : Protection par revêtements.....	13
1.5.3 : Protection par les inhibiteurs.....	13
1.6 : Les inhibiteurs de corrosion.....	13
1.6.1 : Définition	13
1.6.2 : Historique sur les inhibiteurs de corrosion.....	14

1.6.3 : Les classes des inhibiteurs de corrosion	15
1.6.4 : L'inhibition de la corrosion par des produits à base de phosphates...	21
1.7 : Méthodes de mesures de la corrosion.....	25
1.7.1 : Mesures gravimétriques.....	25
1.7.2 : Mesures électrochimiques.....	26
1.7.3 : Méthodes d'analyses physico-chimiques.....	29
1.8 : Conclusion :.....	31

Chapitre 2 : Phase expérimentale : Etude cinétique de l'inhibition de la corrosion par mesures gravimétriques

2.1 : Introduction.....	33
2.2 : Principe des mesures gravimétriques.....	33
2.3 : Matériel utilisé et Procédés.....	34
2.3.1 : Préparation des pièces.....	34
2.3.2 : Préparation des Solutions.....	35
2.3.3 : Mesure à temps final.....	36
2.4 : Milieu d'étude.....	37
2.5 : Résultats obtenus.....	38
2.6 : Conclusion.....	45

Chapitre 3 : Etude des isothermes d'adsorption

3.1 : Introduction.....	47
3.2 : Définition des isothermes d'adsorption.....	48
3.3: Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption.....	48
3.3.1 : Modèle de Langmuir.....	49
3.3.2 : Modèle de Frumkin.....	50
3.3.3 : Modèle de Temkin.....	50
3.3.4 : Modèle de Freundlich.....	51

3.4 : Calcul des isothermes.....	52
3.5 : Discussion des résultats.....	60
3.6 : Conclusion.....	60
Chapitre 4: Influence de la température et du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion	
4.1 : Influence de la température.....	63
4.1.1 : Introduction.....	63
4.1.2 : Méthode et mesures.....	64
4.1.3 : Résultats obtenus.....	65
4.1.4 : Conclusion.....	73
4.2 : Influence du pH.....	74
4.2.1 : Introduction.....	74
4.2.2 : Méthodes et mesures.....	74
4.2.3 : Résultats obtenus.....	74
4.2.4 : Conclusion.....	79
Conclusion Générale.....	81
Références Bibliographiques.....	84

Liste des Abréviations

Symboles Romains

C_{corr}	Taux de corrosion
C_i ou C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur en solution
ED	Eau distillée
EI	Efficacité inhibitrice
I_{corr}	Courant de corrosion
I_{ocorr}	Courant de corrosion en absence d'inhibiteurs
K	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
K_{ads}	Coefficient d'adsorption
M1	Masse initiale
M2	Masse finale
R	Constante des gaz parfaits
S	Surface de l'acier
T	Température de l'électrolyte
V_{inh}	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteurs
V_0	Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteurs

Symboles Grecs

$\Delta_{ads} H$	L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide
$\Delta_{ads} H_0$	L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand θ tend vers zéro
ΔG_{ads}	Variation de l'énergie libre
ΔM	Différence entre masse initiale et finale
θ	Taux de recouvrement de la surface du solide

Liste des Figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Corrosion localisée.....	7
Figure 1.2 : Corrosion galvanique.....	7
Figure 1.3 : Attaque par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion.....	8
Figure 1.4 : Représentation schématique des processus de base de la corrosion des aciers dans le béton.....	9
Figure 1.5 : Principe de la protection cathodique à courant imposé.....	11
Figure 1.6 : Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....	12

Chapitre 2

Figure 2.1: Dispositif expérimental pour les essais de perte de masse.....	34
Figure2.2:Polissage des pièces.....	35
Figure2.3:Mesure du diamètre et épaisseur.....	35
Figure2.4:Pesée de chaque pièce	35
Figure2.5 Préparation des solutions	36
Figure2.6 Relevé du pH.....	36
Figure2.7 Position de la pièce.....	36
Figure2.8 Solutions préparées.....	36
Figure2.9 Pièces prêtes Pour les mesures.....	36
Figure2.10 Etat des solutions à t final.....	37
Figure2.11 Rinçage à l'eau.....	37
Figure 2.12: Evolution des vitesses de corrosion en fonction du temps à Coptimale pour les trois inhibiteurs testés.....	40
Figure 2.13: Evolution des Vitesses de corrosion exprimées en (mm/y).....	43

Figure 2.14: Evolution des efficacités inhibitrices en fonction du temps à Coptimale pour les trois inhibiteurs testés.....	43
---	----

Chapitre 3

Figure3.1 : les Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Langmuir pour les trois inhibiteurs a) Na_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	55
---	----

Figure3.2 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Frumkin pour les trois inhibiteurs a) Na_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	56
--	----

Figure3.3 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Temkin pour les trois inhibiteurs a) Na_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	57
---	----

Figure3.4 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Frundlich pour les trois inhibiteurs a) Na_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	58
--	----

Chapitre 4

Figure 4.1 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à T 25° et 35°.....	66
---	----

Figure 4.2 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à T 25° et 35°.....	66
--	----

Figure 4.3 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.....	68
---	----

Figure 4.4 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.....	68
--	----

Figure 4.5 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	70
---	----

Figure 4.6 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.....	70
---	----

Figure 4.7 : Analyse comparative des efficacités inhibitrices maximales des trois inhibiteurs étudiés à T 25° et 35°.....72

Figure 4.8 : Courbes présentant l'évolution du pH des solutions traitées avec les trois inhibiteurs à concentration optimale.....76

Figure 4.9: Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations des inhibiteurs à t₀ et t_{24h} pour T 25° et 35° a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F.....78

Rapport-Gratuit.com

Liste des Tableaux

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Composition minérale de l'acier étudié.....	35
Tableau 2.2: Composition pondérale du milieu d'étude.....	38
Tableau 2.3: Les Concentrations optimales des inhibiteurs.....	38
Tableau 2.4 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des durées d'immersion pour chaque inhibiteur.....	39
Tableau 2.5 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des durées d'immersion.....	41
Tableau 2.6 : Gammes des valeurs du courant et vitesses de corrosion Liés à la durabilité de l'armature.....	41

Chapitre 3

Tableau. 3.1 Variation de θ en fonction de la concentration des trois inhibiteurs....	53
Tableau 3.2 : Valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} et l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} pour les trois inhibiteurs.....	59

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à T 25° et 35°.....	65
Tableau 4.2 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.....	67
Tableau 4.3 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du Na_2PO_3F à T 25° et 35°.....	69
Tableau 4.4 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction des différentes durées d'immersion pour les trois inhibiteurs.....	75
Tableau 4.5 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction de la variation de concentrations du Na_3PO_4 à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35°.....	76

Tableau 4.6 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35°.....77

Tableau 4.7: Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du Na_2PO_3F à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35°.....77

Introduction Générale

La corrosion des armatures est une des causes majeures de dégradation des structures et ouvrages en béton armé. La durée de vie de ces structures est conditionnée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que par la capacité des matériaux constitutifs à se protéger contre ces attaques. Pour optimiser le dimensionnement et réaliser des ouvrages plus résistants et plus durables, les concepteurs ont besoin de connaître le processus de corrosion et ses interactions environnementales et structurelles. La corrosion se développe principalement suite à deux processus: la carbonatation du béton et l'attaque par les chlorures qui, lorsqu'ils se trouvent en quantité suffisante à la surface de l'armature, génèrent des piqûres de corrosion.

Ce processus est rapide en terme cinétique et fortement localisé. Quand la corrosion devient importante, le comportement mécanique de la structure change. Ceci est essentiellement dû à la diminution de la section d'armature corrodée, le volume de l'acier corrodé est nettement plus important que celui de l'acier sain. Cette augmentation volumétrique génère des pressions sur le béton et des fissurations. Ce qui rend facile la diffusion de l'oxygène et du milieu agressif.

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de technologie de protection plus sûre non nuisible à l'environnement et économiquement rentable.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme la non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants du milieu à la température d'utilisation, l'adhérence du film protecteur et leur homogénéité à la surface.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail qui consiste à étudier la protection de l'acier de construction, dans un milieu simulant les pores du béton, contaminé par les chlorures, par trois inhibiteurs à base de phosphate, qui sont respectivement :

-Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium (Na_3PO_4)

-Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4)

-Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

Notre projet consiste à l'étude de la cinétique de l'inhibition de la corrosion par ces trois produits dont la concentration optimale a été déjà trouvée dans une étude antérieure.

La démarche préconisée dans ce travail, se résume par des essais gravimétriques qui ont été réalisées pour caractériser l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs au cours du temps.

L'influence de la température et du pH sur la corrosion et son inhibition est étudiée dans le but de comprendre les mécanismes et processus mis en jeu au cours de l'inhibition de la corrosion. L'étude est complétée par des recherches antérieures afin de confirmer les résultats des essais gravimétriques.

Ce mémoire est scindé sur quatre chapitres :

Le chapitre 1 résume des notions générales sur la corrosion des armatures dans le béton, les inhibiteurs de corrosion et les principaux travaux bibliographiques concernant la lutte contre le phénomène de corrosion des armatures dans le béton par les inhibiteurs à base de phosphate et présente les méthodes de mesures de la corrosion (gravimétriques , électrochimiques et l'analyses physico-chimiques).

Le chapitre 2 constitue la phase expérimentale qui a trait à une étude cinétique de l'inhibition de la corrosion à l'aide des trois produits à base de phosphate déjà cités et ceci à l'aide de mesures gravimétriques

Le chapitre 3 a été consacré à l'étude de différentes isothermes d'adsorption pour en conclure la nature de l'adsorption du film en surface métallique.

Le chapitre 4 consiste à l'étude de l'influence de la température et du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion.

Notre mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives d'étude.

Chapitre 1 : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion à base de phosphate dans le béton.

1-1) Introduction :

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde. Les ouvrages en béton armé sont conçus et construits pour durer et résister aux agressions climatiques et environnementales.

La corrosion des armatures dans le béton est l'une des principales pathologies des ouvrages de génie civil, elle se produit sous l'effet de l'agressivité de l'environnement auquel les structures en béton armé sont exposées.

Elle entraîne des coûts très importants de maintenance, de réparation et peuvent dans certains cas mettre en cause la sécurité des structures et des usagers vu le temps important que prend la réfection des ouvrages dégradées par la corrosion.

La corrosion ne se développe pas tant que le béton assure une protection physique ou chimique des armatures. En effet l'hydratation du ciment produit une solution interstitielle basique de pH élevé (environ 13) qui confère une stabilité permanente à la couche de rouille adhérente aux armatures noyées dans le béton, phénomène appelé passivation.

Cependant, l'acier peut être dépassivé par deux mécanismes principaux qui sont soit la carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère avec une humidité favorable ou par la pénétration des ions chlorures provenant de l'eau de mer ou des embruns marins.

En effet, la corrosion due aux chlorures est plus dangereuse que celle due à la carbonatation à cause de son développement rapide et le risque de rupture soudaine pour le cas des environnements sévères [Amarni, 2012].

1-2) Définition de la corrosion :

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est

dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humides [Saadoune, 2010].

La corrosion de l'acier dans le béton ne peut se produire que lorsque certaines conditions physicochimiques sont réunies (L'existence de conditions particulières conduit au démarrage d'un processus électrochimique qui tend à dissoudre localement le fer métallique afin de former des produits plus stables (oxydes, hydroxydes...) [Djedid, 2012].

1-3) Les différents types de corrosion:

Il existe deux types de corrosion des armatures du béton dépendant du milieu environnant :

1.3.1 La corrosion générale ou uniforme:

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [Kinth, 2008].

Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour.

Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques [Sachram et al, 2004].

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme.

1.3.2. La corrosion localisée :

Elle se caractérise par une attaque très localisée, elle est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures (Fig1.1), ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées [Oly, 2011].

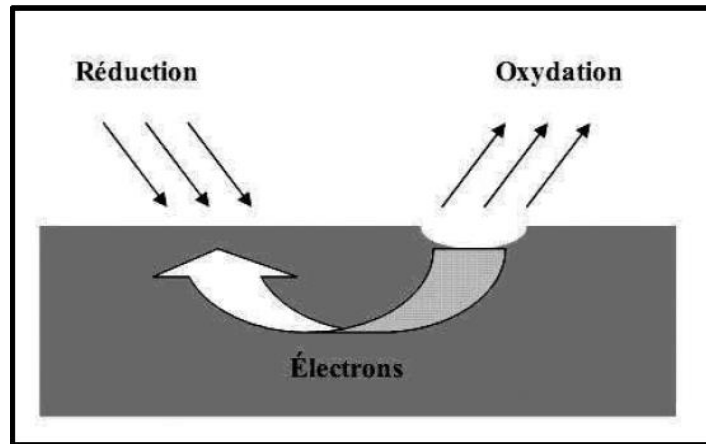


Figure 1.1 : Corrosion localisée [Sachram et al, 2004].

1.3.3 La corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [Jiang et al, 2006].

Elle se produit Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble [Jiang et al, 2006].

L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Fig.1.2).

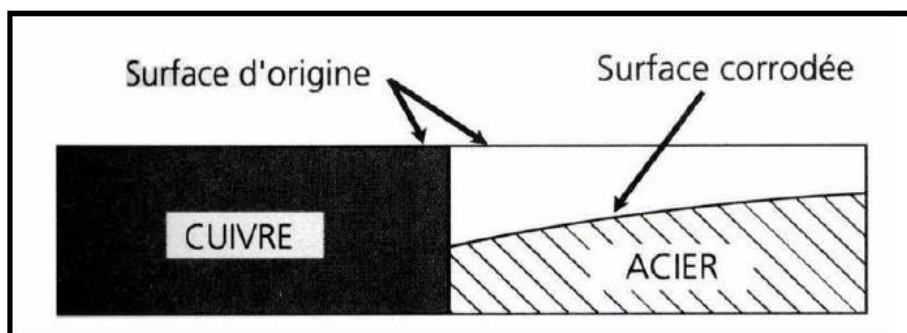


Figure 1.2 : Corrosion galvanique [Jiang et al, 2006].

1.3.4 Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse :

Elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle est généralement localisée dans des zones confinées de faible volume ou dans des milieux stagnants, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est lié à une modification locale de la composition du milieu [Oly, 2011].

1.3.5 Corrosion intergranulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire se développent dans le cas d'aciers inoxydables [Oly, 2011].

1.3.6 Corrosion érosion ou corrosion cavitation :

Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin. Elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un rétrécissement local qui donne souvent l'aspect d'une piqûre allongée. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin [Oly, 2011].

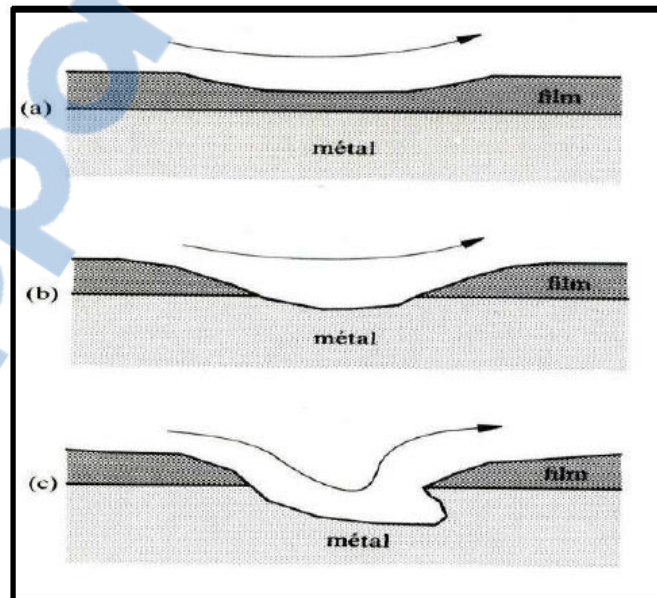


Figure 1.3 : Attaque par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique, (c) formation d'une figure d'attaque [Papavinasam et al, 2006].

1-4) La corrosion des armatures dans le béton :

La corrosion des aciers dans le béton est une réaction électrochimique, qui nécessite la présence simultanée de quatre facteurs:

- une zone anodique (oxydation du fer),
- une zone cathodique (réduction d'espèces chimiques en solution : eau ou oxygène dissous),
- un milieu conducteur d'électrons (l'acier),
- un milieu électrolytique (le liquide interstitiel du béton) [Amrani, 2012].

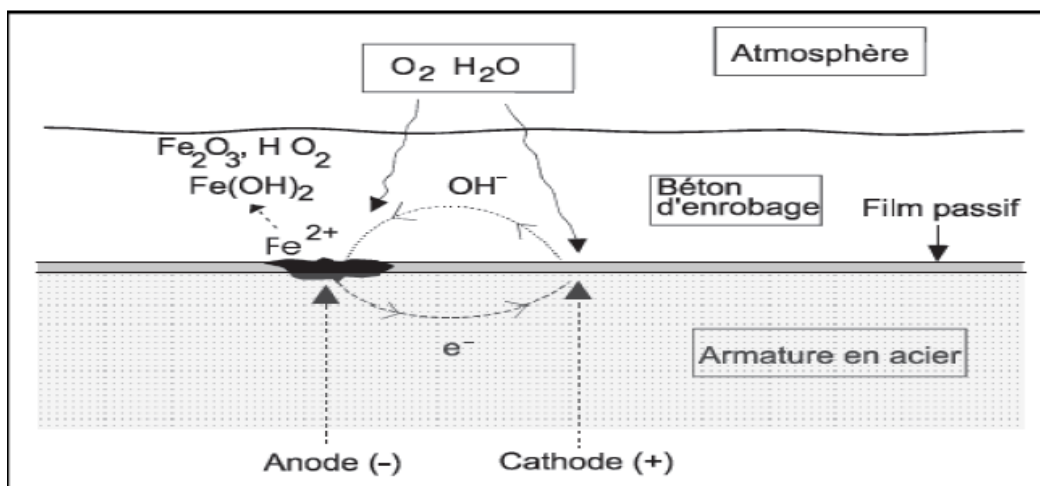


Figure 1.4 : Représentation schématique des processus de base de la corrosion des aciers dans le béton [Bagneux, 2002].

Le béton, du fait de sa forte alcalinité (pH>12), apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion. Dans ces conditions, il y a formation de film protecteur très mince autour de ces aciers qui les protégera dans les conditions normales. En présence d'eau et d'oxygène, ce film passif peut être détruit par des agents agressifs comme les chlorures et les sulfates.

La corrosion des armatures dans le béton a principalement lieu à la suite de la carbonatation du béton d'enrobage et de la pénétration des chlorures [Ming et al, 2005]. La couche passive formée sur l'acier est déstabilisée par l'abaissement du pH produit par la réaction chimique entre le dioxyde de carbone et les hydrates de la pâte de ciment. Les ions chlorures pénètrent dans la structure poreuse du béton et peuvent atteindre les armatures.

La corrosion ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'humidité relative comprise entre 60% et 80%. Lorsque l'atmosphère est très sèche (humidité relative < 40%), ou lorsque le béton est totalement immergé dans l'eau désaérée (manque d'oxygène), la corrosion ne peut se produire [Pietro, 1996] [Shamsad, 2003].

Le développement de la corrosion de l'acier dépend aussi d'autres facteurs comme le rapport E/C, le type de ciment, la qualité de l'interface acier-béton, l'épaisseur d'enrobage, la température, le pH, le potentiel de l'acier, les hétérogénéités de la surface de l'acier, etc. [Pietro, 1996] [Shamsad, 2003] [Metha, 1986].

1-5) Les Moyens de protection contre la corrosion :

Plusieurs solutions sont proposées pour limiter la corrosion des armatures dans le béton :

1.5.1 Protection cathodique :

La protection cathodique des armatures métalliques dans un béton est un traitement qui permet de ralentir, voire d'arrêter leur corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de l'armature jusqu'à une valeur seuil appelée potentiel de protection qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable.

Le principe de la protection cathodique consiste à polariser l'armature dans le béton, à l'aide d'une anode placée sur le parement ou parfois dans l'enrobage. Le courant de polarisation, qui circule de l'anode vers l'armature, se situe entre 2 et 50 mA par mètre-carré de surface d'armature [Djedid, 2012].

La protection cathodique des armatures consiste à leur imposer un potentiel électrique suffisamment négatif pour que le fer ne puisse pas se dissoudre. C'est une méthode qui n'est que peu employée et qui est appliquée à des ouvrages particuliers (ponts, plates-formes pétrolières) [Houst, 1984].

Il existe deux techniques de protection cathodique :

- par courant imposé : (un générateur électrique est placé entre l'anode et l'armature)
- par anode sacrificielle (courant galvanique): l'anode, en alliage correctement sélectionné, est directement reliée à l'armature.

a) Protection par courant imposé :

La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant :

- Un déversoir (ou masse anodique),
- L'électrolyte (sol ou eau), La structure à protéger.
- Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger [Belahssen, 2008].

Le courant venant du déversoir traverse l'électrolyte, puis entre dans la structure créant ainsi un abaissement du potentiel recherché correspondant à l'immunité du métal. Par exemple, pour de l'acier dans un sol type, la différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de référence au sulfate de cuivre saturé est inférieure à $-0,850V$ en tout points de la structure (Fig1.5). En général, la valeur limite inférieure que l'on cherche à atteindre est d'environ $-1 V$. [Belahssen, 2008].

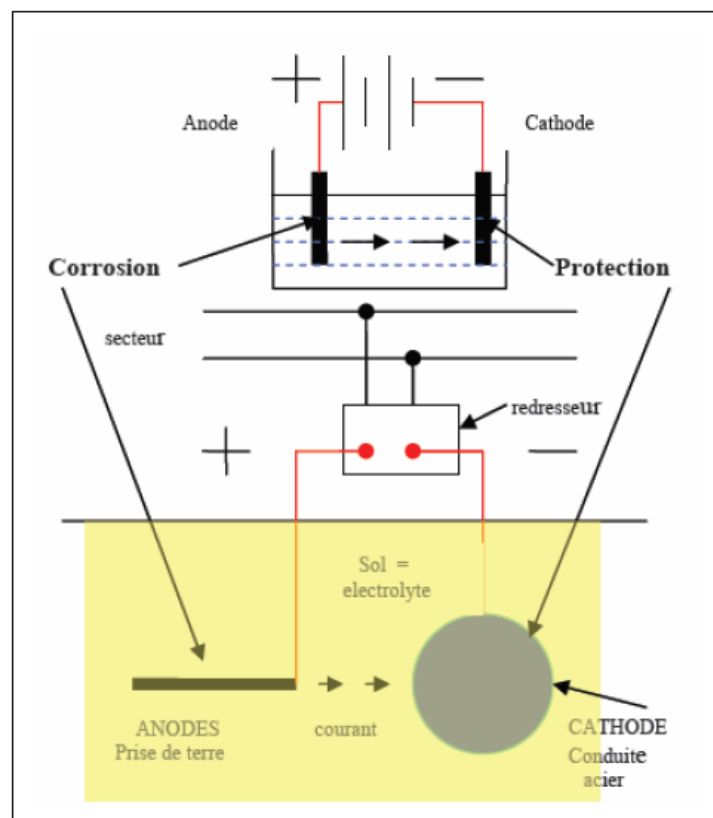


Figure 1.5 : Principe de la protection cathodique à courant imposé [Belahssen, 2008].

b) Protection cathodique par anode sacrificielle (courant galvanique) :

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents :

Le métal à protéger est un métal moins noble qui constitue l'anode. Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité (Fig1.6).

Pour que la protection existe, il faut :

- Que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- Que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique,
- Que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes). La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie [Parker, 1988].

Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel ou par blocage électrochimique.

L'évaluation de sa durée de vie est estimée par calcul du dimensionnement des anodes et par retour d'expérience, généralement une quinzaine d'années [Parker, 1988].

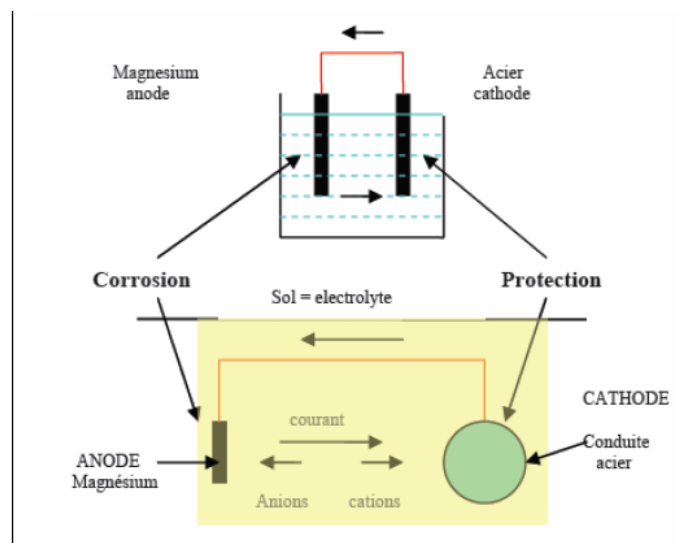


Figure 1.6 : Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles [Solenn, 2005].

1.5.2 Protection par revêtements :

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de différentes manières. Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative.

On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- l'électrodéposition,
- la déposition chimique,
- l'immersion dans du métal liquide,
- la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),
- la déposition par projection au pistolet [Leconte, 1981].

1.5.3) Protection par les inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion ont un intérêt croissant puisqu'ils peuvent être considérés comme technique prometteuse offrant une pratique facile avec des coûts réduits. Pour cette raison, une gamme étendue d'inhibiteurs est, de nos jours, disponible pour le client.

Puisque notre sujet se focalise sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection des armatures on se concentre sur cette partie.

1.6) Les inhibiteurs de corrosion :

1.6.1) Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique liquide incolore prêt à l'emploi (organique ou inorganique) qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [Iso, 1986].

National Association of Corrosion Engineers (NACE) définit les inhibiteurs comme : «Une substance chimique qui, diminue le taux de corrosion en présence dans un système de corrosion à concentration convenable, sans changer considérablement la concentration de tout autre agent de corrosion » Cité par [Sail, 2013].

Ses fonctions essentielles sont les suivantes :

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

L'imprégnation en phase aqueuse à base d'inhibiteurs de corrosion migre dans les bétons et se fixe à la surface des aciers tout en assurant un effet curatif ou préventif et prolonge la durée de vie des ouvrages en béton [Morris et al, 2003].

1.6.2) Historique sur les inhibiteurs de corrosion :

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires << protecteurs >>.

En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [Gomma, 1998], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période allant de 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés

durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [Popova et al, 2003].

Les inhibiteurs de corrosion ont été largement utilisés durant ces deux dernières décennies, parmi les plus connus, le nitrite de sodium $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisé en 1958 par l'Union Soviétique comme un inhibiteur de corrosion d'acier dans les produits de l'autoclave pour la réduction de l'alcalinité du béton. Cette innovation d'usage du $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ devient une stratégie de protection contre la corrosion causée par les sels de déverglaçage.

Au Japon et aux Etats-Unis, le $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisée pendant plusieurs années. Le premier brevet a été accordé à une compagnie en 1977 pour application commerciale d'inhibiteur à base de nitrite [Soylev et al, 2008].

1.6.3) Les classes des inhibiteurs de corrosion :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières :

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

1.6.3.1) La composition de l'inhibiteur :

a) Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promues à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [Chetouani et al, 2002]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums

quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates), l'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [Elhadi, 2009].

b) Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et se sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [Elhadi, 2009]. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,.... Le nombre de molécules utilisés actuellement dans ce domaine se restreint car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Dans ce cadre, F.BENTISS et al ont mis au point, en collaboration avec la Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques [Ivanov, 1986].

1.6.3.2) Les mécanismes d'action électrochimique :

a) Les inhibiteurs anodiques :

Ce sont des composés dont l'anion peut former avec les cations issus de la corrosion un complexe insoluble qui précipite à la surface du substrat [Fiaud, 1990].

Il faut alors fournir plus d'énergie au système pour que la réaction anodique se produise, ce qui entraîne une augmentation de la valeur du potentiel de corrosion.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs anodiques :

-Les ions oxydants qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène : nitrites NO_2^- , chromates CrO_4^{2-} , molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , vanadates VO_4^{3-} .

L'inhibition se fait par adsorption des anions à la surface du fer. Dans ce cas, il y a une diminution de la surface anodique et une augmentation de la surface cathodique. La réaction cathodique est alors accélérée et le potentiel du fer va vers des valeurs plus électropositives d'où la formation d'une couche protectrice du type Fe_2O_3 . [Oly, 2011].

- Les ions non oxydants qui nécessitent la présence d'oxygène tel que : les phosphates-, les borates, les silicates et carbonates. Une des particularités de ces ions est que leur hydrolyse libère des ions hydroxydes qui auront pour effet d'augmenter le pH du milieu et ainsi de passiver l'acier. De plus, en présence d'oxygène, les anions vont former avec le cation du métal un phosphate de fer III très peu soluble qui va colmater la surface anodique et déplacer la réaction cathodique de réduction [Oly, 2011].

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement que la concentration en inhibiteur soit suffisante afin d'atteindre l'intensité critique de passivation [Oly, 2011]. En effet, une concentration insuffisante provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqures (phénomène du type grande cathode - petite anode). La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mol/L [Buchler, 2005], dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions depassivants comme les chlorures ou réducteurs comme le soufre S^{2-} [Helie, 2015].

De cette optique, nous avons préconisé l'étude de l'influence de pH et la température sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion des armatures dans le béton.

b) Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs du type cathodique quant à eux doivent empêcher l'oxygène de capter les électrons à la cathode de façon à déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Leur mode d'action se fait par précipitation à la surface de la cathode, d'un sel ou d'un hydroxyde sous l'action des ions hydroxydes (OH^-) produits par la réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de la corrosion. Selon Fiaud [Fiaud, 1990], on retrouve dans cette catégorie :

- Les composés amines à longue chaîne qui s'adsorbent sur le fer par le doublet électronique de l'azote et forment une barrière mono moléculaire ;

- Les phosphates qui forment une couche dense de composés très peu solubles avec les oxydes et hydroxydes de fer ;
- Les composés à base d'arsenic, d'antimoine et de bismuth qui rendent plus difficile la réduction des ions H^+ ;
- Certains sels (notamment les sels de zinc ou de calcium, ...) qui entraînent la précipitation d'hydroxydes tels que $Zn(OH)_2$ ou $Ca(OH)_2$ et créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuent la vitesse de corrosion ;
- Les carbonates de calcium et de magnésium qui précipitent sur les sites cathodiques à pH élevé [Oly, 2011] ;
- Les composés tels que sulfites de sodium (Na_2SO_3) ou hydrazines (N_2H_4) qui diminuent la concentration d'oxygène dissout en milieu neutre légèrement acide ou basique [Helie, 2015].

A la différence des inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques ne présentent pas le risque de corrosion par piqure. Toutefois, ils sont moins efficaces que les inhibiteurs anodiques et ne stoppent jamais totalement la corrosion.

Les inhibiteurs minéraux, en général, ont comme inconvénient commun d'être toxique vis-à-vis l'environnement. [Oly, 2011].

C) Les inhibiteurs mixtes :

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

Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH. Le polymère organique composé tel que l'amine et aminoalcool (AMA) est aussi utilisé [Lebrini, 2005].

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

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [Pascale, 2005].

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine .

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [Pascale, 2005].

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

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [Lorbeer et al, 1980] [Mansfeld et al, 1985] [Karman et al, 1998].

Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices

d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [Pascale, 2005].

1.6.3.4) Relation entre l'efficacité inhibitrice et l'adsorption :

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la masse des vitesses de corrosion avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition P est calculé par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inhib}}}{V_0} \cdot 100 \quad \text{Eq (1.1)}$$

Où V_0 et V_{inhib} sont, respectivement, les valeurs des vitesses de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) en absence et en présence de l'inhibiteur [Beldjilali, 2006].

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

A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [Xwrning et al, 2006].

Les études de Mansfeld [Mansfeld et al, 1985] précisent que l'inhibition d'interface présume une forte interaction entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion. La couche bidimensionnelle d'adsorbant peut affecter les réactions de base de la corrosion de diverses manières; soit que l'inhibition vient de la réduction de réaction sur la surface du métal corrodant, ou bien, les effets d'inhibitions sont dus aux variations de l'énergie d'activation dans les réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion.

En utilisant des méthodes électrochimiques Cao [Cao, 1996] a étudié le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition et il a montré que si le décalage du potentiel de corrosion est dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce prohibitive adsorbée sur la surface du métal corrodant [Cao, 1996].

La formule de l'efficacité inhibitrice par mesures électrochimique est définie comme suit :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{i_{inhb}}{i_0}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq (1.2)}$$

Ou i_0 et i_{inhb} sont les valeurs des densités du courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion [Beldjilali, 2006].

1.6.4) L'inhibition de la corrosion par des produits à base de phosphates :

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphates (orthophosphates et polyphosphates de sodium) pour lutter contre la corrosion de la fonte. On confère à ces produits de nombreuses propriétés, notamment celle de former un film protecteur à la surface de la paroi de la conduite ce qui inhibe ou ralentit la vitesse de corrosion.

Les solutions de polyphosphates disponibles dans le commerce peuvent être sous forme de pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), ou bien sous forme de solutions vitreuses de phosphates de composition indéfinie. Les polyphosphates sont souvent des chaînes linéaires ayant un nombre variable de monomères orthophosphates (PO^{3-}_4) lié les uns aux autres par des atomes d'oxygène. La chaîne est habituellement constituée de 4 à 18 atomes de phosphore [Holm et al, 1991]. Selon Boffardi (1993) les polyphosphates de sodium sont des inhibiteurs cathodiques car ils interfèrent avec la réaction de réduction de l'oxygène (équation 1) au niveau des sites cathodiques :



Le phosphate comme produit chimique inorganique est le sel d'acide phosphorique. Les phosphates sont destinés pour obtenir les phosphorus utilisés pour l'agriculture et l'industrie. A températures élevées et en état solide, les phosphates se condensent pour former des pyrophosphates [Mercier, 2000].

L'ajout d'inhibiteurs à base de phosphate influe largement à la fois la corrosion du béton et le dépôt du tartre au niveau des pipes. Dans ce contexte, Kashyap [Kashyap, 2008] a étudié l'effet d'inhibiteurs à base de phosphates (orthophosphate et polyphosphate) contre la corrosion dans le béton. Il a trouvé que le polyphosphate était plus efficace à réduire la corrosion dans le béton à concentrations très élevées de 12 mg/l. D'après les résultats de cette recherche ; à pH supérieur à 8.3 les orthophosphates, et les polyphosphates sont incapables de

réduire la corrosion. Le zinc se comporte comme meilleur inhibiteur lorsqu'il est utilisé conjointement avec du phosphate. L'ajout de 0.25 mg/l de Zn procure une réduction du taux de corrosion de 33 % (par rapport à un échantillon de contrôle). Une augmentation du dosage du zinc (0.5 à 1mg/l de Zn) fournit une protection meilleure du béton contre la corrosion [Kashyap, 2008].

Les phosphates en état aqueux se présentent sous quatre formes :

- Dans des conditions basiques, c'est l'ion PO_4^{3-} qui est prédominant.
- Dans des milieux faiblement basiques, on trouve l'ion hydrogène phosphate (HPO_4^{2-})
- Dans les milieux faiblement acides, on trouve l'ion H_2PO_4^-
- Dans des milieux purement acides, le trihydrogen phosphate (H_3PO_4) est dominant [Sail, 2013].

Les mécanismes d'adsorption des complexes métal-phosphates à la surface des parois corrodées sont complexes. Lin et al. [Lin et al, 1992] ont étudié les mécanismes d'adsorption des tripolyphosphates (P_3O_{10}) sur différents types de dépôts de fer. Ils ont réussi à caractériser la densité maximale d'adsorption des tripolyphosphates à la surface des dépôts de $\text{Fe}(\text{OH})_3$: elle est de 0.1 mole de P_3O_{10} par mole de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à pH 7.0 et cette densité diminue lorsque le pH augmente. D'autre part, les phosphates peuvent se lier à plus d'un site à la surface en formant des liaisons bidentée (deux liens) et même tridentée (trois liens).

Saha et al. [Saha et al, 1986] ont étudié la cinétique d'adsorption de plusieurs inhibiteurs de corrosion à base de phosphates sur des parois corrodées. Leurs recherches ont montré que les phosphates inhibent la corrosion par chimisorption : ils obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce sont les parties ioniques des inhibiteurs qui sont actives et se combinent avec les cations métalliques en solution. Moins ces complexes sont solubles, plus facilement ils adhèrent à la paroi de la conduite.

Des essais en bûcher et en réacteur annulaire [Rompré et al, 1998] ont été réalisés afin de montrer, dans des conditions contrôlées, les effets d'inhibiteurs à base de phosphates ou de silicates sur la vitesse de corrosion. Les essais en bûcher ont

permis de tester l'efficacité des inhibiteurs en eau stagnante. Des coupons de fer, cuivre et plomb ont été immergés dans l'eau contenue dans les béciers.

À une concentration de 2.0 mg/l et à un pH de 7,30, les orthophosphates et polyphosphates de sodium se révèlent plus efficaces que les silicates de sodium (autre type d'inhibiteur de corrosion) contre la corrosion du cuivre et du plomb. En revanche, les orthophosphates et polyphosphates de sodium sont moins efficaces contre la corrosion de la fonte en eau stagnante. Cela rejoint les propositions de Boffardi [Boffardi, 1993] qui a suggéré que les inhibiteurs à base de phosphates ne sont efficaces qu'en régime d'écoulement turbulent. Les complexes phosphate-métal étant de grande taille, leur diffusion en surface est trop lente pour assurer une protection satisfaisante.

Pour cette raison il faut assurer un flux et une turbulence afin d'approvisionner rapidement la surface du métal en inhibiteur [Mercier, 2000]. En réseau de distribution d'eau potable, les orthophosphates et polyphosphates de sodium seraient par conséquent inefficaces dans les conduites obturées. D'après Allard [Allard et al, 1998], les essais d'injection de polyphosphates de sodium réalisés sur le réseau de distribution de la Ville de Laval durant l'été et l'automne 1998 ont confirmé les résultats obtenus [Mercier, 2000].

Les conditions les plus intéressantes obtenues avec les essais en bécier ont ensuite été testées en réacteurs annulaires. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphates s'est alors révélée être la stratégie la plus efficace : les concentrations en fer dissous et totales ainsi que les turbidités sont restées très faibles sur les réacteurs alimentés en polyphosphates à 2.0 mg PO₄/L et en orthophosphates de sodium à 2.0 mg PO₄/L [Rompré et al, 1997].

D'après Boffardi [Boffardi, 1993] de fortes doses de polyphosphates (25 mg PO₄/L) peuvent ramollir considérablement les substances en les hydratants. Il est, par la suite, facile de désintégrer les hydroxydes de fer en fines particules et de les évacuer lors des rinçages.

On augmente ainsi l'efficacité des nettoyages mécaniques dans les conduites sujettes à des problèmes d'obturation. Toutefois après un récurage mécanique, une stratégie de contrôle de la corrosion doit être implantée rapidement car la conduite mise à nu a tendance à se corroder rapidement. L'addition de doses élevées de

polyphosphates (3 à 5 mg PO_4/L) favorise la formation d'une couche de passivation. Par la suite, l'ajout d'une dose de maintien (1 à 2 mg PO_4/L) permet d'entretenir le film protecteur [Boffardi, 1993].

Les inhibiteurs à base de phosphate introduits par imprégnation sont des solutions aqueuses. Elles s'appliquent à la surface du béton durci soit à l'aide d'un rouleau soit par pulvérisation.

Cette application doit être reprise plusieurs fois afin de s'assurer que l'inhibiteur a migré à travers l'enrobage du béton et qu'il a atteint l'armature. Ces inhibiteurs sont utilisés dans des travaux de réparation et de réhabilitation.

Des travaux de la littérature ont montré que le monofluorophosphate de sodium agit comme inhibiteur migrant. Il ralentit la diffusion des ions chlorures et réduit la vitesse de corrosion [Chaussadent et al, 2006].

Alors que, d'autres chercheurs [Dhouibi et al, 2000] ont montré que le phosphate de sodium inhibe la corrosion par piqûres dans les milieux simulant le béton lorsque sa concentration est supérieure à celle des chlorures. Cependant son efficacité est perdue lorsqu'il est malaxé dans le béton.

C. Andrade et al [Andrade et al, 1992], ont étudié l'action inhibitrice de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ dans le mortier en tant qu'adjuvant inhibiteur ou appliqué sur le béton durci (action curative). L'effet inhibiteur a été suivi en utilisant des techniques électrochimiques. Les résultats obtenus indiquent que $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ peut agir comme inhibiteur de corrosion des armatures.

Son effet inhibiteur augmente lorsqu'il est utilisé en tant qu'inhibiteur curatif pour des armatures en acier ayant été corrodées par carbonatation du béton d'enrobage. Les résultats montrent que ce produit permet de réduire d'une manière significative la corrosion active produite par des cycles d'immersion- séchage du béton carbonaté dans des solutions concentrées en $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

Le travail réalisé par Jiusu Li et al [Jiusu et al, 2014] a montré qu'en tant qu'un matériau de réparation rapide pour les chaussées en béton, la pâte de ciment au phosphate de magnésium présente une excellente force de prise [Mercer, 2000].

1.7) Méthodes de mesures de la corrosion :

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

- La méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui a l'avantage de permettre une mesure directe.
- L'analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, puisque la corrosion en milieu humide est de nature électrochimique.
- Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :
 - ✓ Méthode stationnaires (courbes de polarisation),
 - ✓ Méthode transitoires parmi les quelles, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée. La vitesse de corrosion peut être déduite de l'enregistrement des courbes intensité-potentiel relatives au comportement de l'échantillon dans le milieu corrodant [Sail, 2013].

On peut en effet représenter les variations des intensités qui correspondent à la réduction cathodique de l'oxydant et à l'oxydation anodique du métal [Lebrini, 2005].

- L'analyse physico-chimique (Technique d'Analyse de surface).

1.7.1) Mesures gravimétriques :

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Ces mesures de perte de masse nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans notre cas, les ions chlorures [Sail, 2013].

-Méthode et mesures :

La vitesse de corrosion est déterminée après 24 heures d'immersion à température ambiante 19 à 20°C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad \text{Eq. (1.4)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

D'où, ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$EL_G(\%) = \frac{V_0 - V_{inhib}}{V_0} \cdot 100 \quad \text{Eq (1.5)}$$

Où V_0 et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

1.7.2) Mesures électrochimiques :

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée.

L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert de charge, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [Pascale, 2005].

1.7.2.1) Méthodes stationnaires (courbes de polarisation) :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution [Rossiter et al, 1986].

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [Pascale, 2005].

a) Suivi du potentiel en circuit ouvert :

Egalement désigné par potentiel abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

b) Courbes de polarisation linéaires:

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender le mécanisme de formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [Pascale, 2005].

1.7.2.2) Méthodes transitoires :

a) Méthode impulsionnelle (La chronoampérométrie) :

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [Brett et al, 1994].

b) La voltamétrie cyclique (méthode à balayage en potentiels) :

Les mesures de voltamétrie cyclique consistent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices sur le matériau dès les premières minutes d'immersion [Pascale, 2005].

c) La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [Landolt, 1993].

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $I\Delta E$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \quad \text{avec} \quad \Delta E = I\Delta E \exp(j\omega t)$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad \text{avec} \quad \Delta I = I\Delta I \exp(j(\omega t - \Phi)), \Phi \text{ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.}$$

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant

un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- la capacité d'impédance $Z_C = \frac{-j}{C\omega}$;
- l'inductance d'impédance $Z_L = j L \omega$;
- L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :
 - tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
 - le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractères systématiques en fonction de la fréquence [Pascale, 2005].

1.7.3) Méthodes d'analyses physico-chimiques :

La corrosion est un phénomène électrochimique, de ce fait, les méthodes d'analyse de surface rendent compte de l'état du métal (dissolution, immunité ou passivité) sont nécessaires pour compléter l'interprétation des résultats obtenus par mesures électrochimiques. On distingue parmi ces méthodes :

a) La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 0.35 KV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) [Perrin, 2016].

b) Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se

base sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateur dans l'espace ainsi que les interactions qui peuvent exister [Hesse et al, 1997].

c) Diffraction des rayons X :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la matière. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \dots\dots\dots \text{Eq (1.6)}$$

Où :

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin [Saadoune, 2010].

d) Résonance magnétique nucléaire RMN :

C'est la plus explicite 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'ils 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, tout noyau possédant un spin peut être étudié par RMN [Browning, 1974].

1.8) Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons exposé une vue d'ensemble sur le problème de la corrosion qui est l'une des principales pathologies des ouvrages en génie civil,

Les deux mécanismes les plus courants contribuant au développement de la corrosion sont la pénétration des chlorures et la carbonatation du béton. Ceux-ci génèrent deux types de corrosion respectivement généralisée et localisée.

Pour remédier aux problèmes de corrosion des armatures du béton très onéreux, L'application des inhibiteurs minéraux au béton frais ou aux mortiers de réparation s'avère un moyen très efficace pour la protection des armatures contre la corrosion. Ils sont aussi appliqués sur la surface du béton durci pour traitement extérieur.

L'ajout d'inhibiteurs à base de phosphate a été largement utilisé, et a prouvé des efficacités remarquables contre la corrosion des pipes et conduites souterraines. Ce qui nous a incité à étudier la cinétique de l'inhibition de la corrosion par trois produits à base de phosphate déjà analysés

nous avons aussi présenté les différentes techniques d'évaluation de la corrosion des aciers utilisés au laboratoire, parmi ces techniques les mesures gravimétriques qui se basent sur les essais de perte de masse, puis Les techniques électrochimiques, qui peuvent être classées selon deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et transitoires, aussi des techniques d'analyse physico-chimiques ont été abordées afin de définir la morphologie de la structure de surface de l'acier en présence d'inhibiteurs et l'état du film en surface.

Dans cette étude, on s'intéresse aux mesures gravimétriques qui ont été effectuées au sein de notre laboratoire de recherche EOLE et dont la procédure expérimentale et les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre suivant.

**Chapitre 2 : Phase expérimentale :
Etude cinétique de l'inhibition de la
corrosion par mesures gravimétriques**

2.1) Introduction :

La méthode gravimétrique présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ΔM subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution maintenue à température constante.

Des efficacités inhibitrices maximales ont été déduites à travers ces différentes mesures dans des solutions simulant le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures [Sail, 2013].

Ce qui nous a incité à étudier l'influence du temps d'immersion et de la température sur l'évolution du processus global de corrosion et par conséquent le suivi du mécanisme d'inhibition à durées d'immersion plus larges 1, 15, 30, 45 et 60 jours.

2.2) Principe des mesures gravimétriques:

Les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique.

Les méthodes gravimétriques sont donc parmi les méthodes les plus exactes en chimie analytique.

Théodore W. Richards (1868-1928) et ses étudiants de l'Université de Harvard ont développé et amélioré de nombreuses techniques d'analyse gravimétrique de l'argent et du chlore, ce qui leur a permis de déterminer la masse atomique de 25 éléments avec une exactitude remarquable. A cet effet, ils ont préparé des échantillons purs de chlorures et de ces éléments, et ont ensuite décomposé des masses connues et déterminé leur teneur en chlorures par gravimétrie. En égard à ces travaux, Richards devint en 1914 le premier Américain à recevoir le prix Nobel en Chimie [Conant, 1974].

La vitesse de corrosion est déterminée après la fin de la durée d'immersion à température ambiante 19 à 20°C. Elle est calculée par Eq (1.4) Chap 1.7.1

Cette Valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour une concentration optimale à une durée définie. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par Eq (1.5) Chap 1.7.1

2.3) Matériel utilisé et Procédés:

L'appareillage nécessaire pour effectuer les mesures de perte de masse comprend :

- Une polisseuse : L'échantillon subit un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (de 100 jusqu'à 1000 grades) (Fig. 1.2.a).
- Une balance analytique (précision au 10^{-4} du mg) (Fig. 1.2.b).
- Un pH mètre qui sert à indiquer le pH de la solution testé à t initial et à t final (Fig. 1.2.c).



a) Polisseuse



b) Balance analytique



c) pH- mètre

Figure 2.1 : Dispositif expérimental pour les essais de perte de masse.

2.3.1 Préparation des pièces :

Les pièces d'acier utilisées sont sous forme circulaire de $\varnothing 27.^{-+} 2\text{mm}$ et de $2.^{-+} 0.2$ mm d'épaisseur, les caractéristiques de ses pièces sont données dans Le (Tableau.2.1), leur préparation nécessite plusieurs étapes :

- ✓ Polissage des pièces à l'aide d'une polisseuse à vitesse 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie de 100 jusqu'à 1000 grades (Fig. 2.2)
- ✓ Rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone puis Séchage des pièces
- ✓ Mesure du diamètre et épaisseur de chaque pièce (Fig. 2.3)
- ✓ Pesée de chaque pièce soit M1 (Fig.2.4) [Sail, 2013].



Figure 2.2: Polissage des pièces



Figure 2.3: Mesure du diamètre et épaisseur



Figure 2.4: Pesée de chaque pièce soit M1

Tableau 2.1 : Composition minérale de l'acier étudié [Sail, 2013]

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

2.3.2 Préparation des Solutions

- ✓ Préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations optimales destinées des inhibiteurs (Fig. 2.5)
- ✓ Relevé du pH des solutions à t initial (Fig. 2.6)
- ✓ Numérotez les pièces suivant les solutions correspondantes (Fig. 2.9)
- ✓ Rinçage de la pièce en position inclinée dans le bécher (Fig. 2.7)
- ✓ Fermeture hermétique des béchers [Benali, 2004]
- ✓ Mise en place des béchers à température ambiante 19 à 20°C (Fig. 2.8)

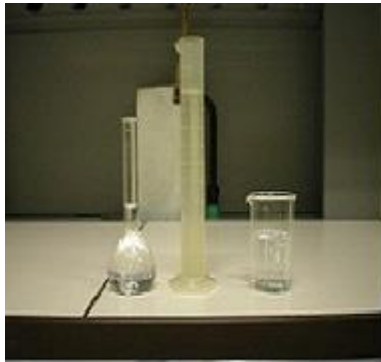


Figure 2.5 Préparation de solutions



Figure 2.6 Relevé du pH



Figure 2.7 Position de la pièce



Figure 2.8 Solutions préparées Figure 2.9 Pièces prêtes Pour les mesures

2.3.3 Mesure à temps final (1j, 15j, 30, 45, 60j) :

Dans Fig2.10 on constate l'état des solutions après la durée requise, l'échantillon est ainsi retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dents souples avec l'acétone [Benali, 2004]

Ensuite, après rinçage à l'eau distillée (Fig2.11) et séchage, l'échantillon est pesé une deuxième fois, sa nouvelle masse M_2 a été également reportée dans des tableaux. Enfin on procède au calcul de la perte de masse, les vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices.



Figure 2.10 Etat des solutions Figure 2.11 Rinçage à l'eau à t_{final}

2.4 : Milieu d'étude :

Dans cette partie, des essais gravimétriques ont été réalisés pour caractériser l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de trois inhibiteurs à base de phosphate déjà sélectionnés et qui ont prouvé des pouvoirs inhibiteurs remarquables dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminés par les chlorures, la concentration optimale a été déjà trouvée, ce qui nous a permis de l'exploiter [Sail, 2013], pour des durées d'immersion de: 1, 15, 30, 45 et 60 jours à température ambiante 19 à 20°C.

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

- Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium ou phosphate trisodique de formule (Na_3PO_4), Sel de sodium d'acide phosphorique, commercialement fabriqué à partir de l'acide phosphorique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche
- Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium ou phosphate dipotassique de formule (K_2HPO_4) : il se présente sous forme d'une poudre blanche. Le pH d'une solution de phosphate dipotassique est presque neutre.

- Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium de formule $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$: composé minéral qui se présente sous la forme d'une poudre blanche [Sail, 2013].

Aussi des essais à blanc (Sans inhibiteur) ont été réalisés afin de comparer les résultats obtenus.

Le milieu d'étude est un milieu simulant les pores du béton, contaminé par les chlorures il se compose de: eau distillée + NaCl à 3% + KOH + NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Ghods, 09- Morgs, 87- Page, 83]. (Voir le tableau : 2.2).

Tableau 2.2: Composition pondérale du milieu d'étude [Sail, 2013].

Composition du milieu	E.D (l)	NaCl (g/l)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/l)	NaOH (g/l)	KOH (g/l)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/l)
	1	30	2	0.4	0.56	0.27

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution [Jaubert, 2004].

Dans notre étude, la cinétique de la corrosion a été contrôlée par mesures de perte (Le tableau 2.3) requière les concentrations optimales des trois produits à base de phosphate déjà précités [Sail, 2013] (Voir le tableau : 2.3).

Tableau 2.3: Les Concentrations optimales des inhibiteurs [Sail, 2013].

Inhibiteurs	Na_3PO_4	K_2HPO_4	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$
Concentration (mol/l)	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Pour chaque essai, On introduit 03 béchers à une température ambiante 19 à 20°C , en vue de vérifier la répétitivité des essais. Le volume de l'électrolyte dans chaque bécher est de 50 ml.

2.5 Résultats obtenus :

L'évolution à la fois des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices ont été étudiées en fonction des durées d'immersion de chaque inhibiteur à Optimale dans le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures.

Le tableau 2.4 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des durées d'immersion pour les trois inhibiteurs d'étude:

-Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium (Na_3PO_4)

-Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4)

-Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

Tableau 2.4 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des durées d'immersion pour chaque inhibiteur.

Durée d'immersion	Na_3PO_4		K_2HPO_4		$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	
	Vitesse ($\text{mg}/\text{cm}^2 \times \text{h}$)	Efficacité (%)	Vitesse ($\text{mg}/\text{cm}^2 \times \text{h}$)	Efficacité (%)	Vitesse ($\text{mg}/\text{cm}^2 \times \text{h}$)	Efficacité (%)
1 j	0,0003	51,21	0.0004	32,40	0.0004	32,81
15 j	0,0006	40,92	0.0007	27,84	0.0007	27,23
30 j	0,0008	39,05	0.0011	20,40	0.0011	20,15
45 j	0.0009	36,92	0.0012	18.80	0.0012	18.76
60 j	0.001	35.48	0.0013	18.32	0.0014	18.05

La figure 2.12 désigne des courbes d'évolution des vitesses de corrosion en fonction du temps d'immersion dans des solutions synthétiques du béton en présence d'une concentration optimale de chaque inhibiteur testé pour les trois produits à base de phosphate. On constate que les vitesses de corrosion augmentent en fonction du temps d'immersion, de ce fait, les efficacités inhibitrices diminuent et tendent à se stabiliser à une certaine durée, ces résultats sont en concordance avec ceux trouvés dans des études antérieures pour des durées moins étendues [Sail, 2013].

On remarque aussi que la vitesse de corrosion la plus faible a été enregistrée pour une durée de 24h relative au phosphate de sodium, c'est du essentiellement à l'alcalinité du milieu d'étude qui procure une protection contre la corrosion, néanmoins le taux de chlorures présent dans ce milieu attaque l'acier à longues durées.

Toutefois, ces vitesses de corrosion sont inférieures à celles enregistrés pour des milieux sans inhibiteurs.

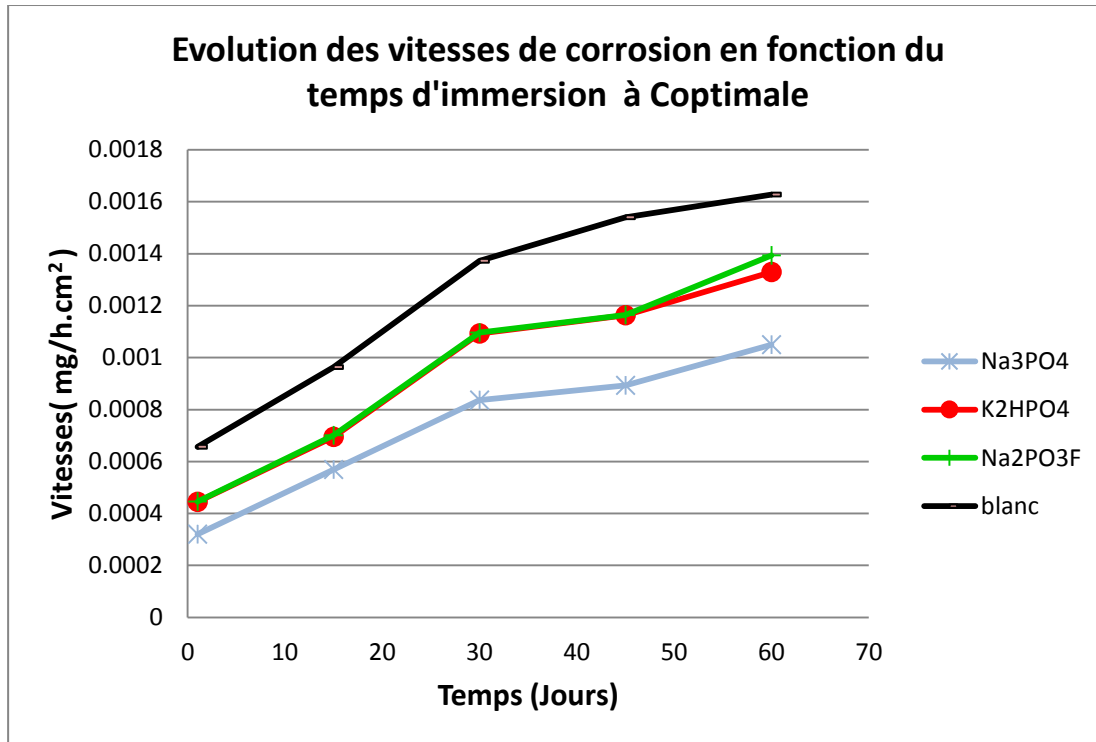


Figure 2.12: Evolution des vitesses de corrosion en fonction du temps à Coptimale pour les trois inhibiteurs testés.

Afin de comparer les résultats des vitesses de corrosion trouvés dans nos essais en fonction des recommandations Rilem, on Calcule ces vitesses de corrosion par la formule suivante :

$$V_{corr} = \frac{8.76 \cdot 10^7 \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \text{ (um/y) [Andrade et al, 2004]}$$

W : la perte de masse (g)

A : la surface (cm²)

T : la durée d'immersion (h)

D : la densité de l'acier (g/cm³) [Rakanta et al, 2013].

On compare les résultats obtenus dans le (Tableau 2.5) avec les valeurs du (Tableau 2.6) pour indiquer le taux de corrosion atteint dans nos essais.

Tableau 2.5 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des durées d'immersion.

Durée d'immersion	Inhibiteur	W (g)	A (cm ²)	T (h)	D (g/cm ³)	V _{corr} (mm/y)	
1j	Na ₃ PO ₄	0,0001	13,0291	24	7,85	0,0036	Faible
15j		0,0026	12,654	360	7,85	0,0064	Moyenne
30j		0,0063	13,6794	720	7,85	0,0071	Moyenne
45j		0,0104	13,3181	1080	7,85	0,0081	Moyenne
60j		0,0221	14,6232	1440	7,85	0,0117	Elevée
1j	K ₂ HPO ₄	0,0002	12,6171	24	7,85	0,0061	Moyenne
15j		0,0033	13,1738	360	7,85	0,0078	Moyenne
30j		0,0065	12,0729	720	7,85	0,0083	Moyenne
45j		0,0151	12,2189	1080	7,85	0,0127	Elevée
60j		0,0251	13,4682	1440	7,85	0,0144	Elevée
1j	Na ₂ PO ₃ F	0,0002	12,6937	24	7,85	0,0061	Moyenne
15j		0,0032	12,6573	360	7,85	0,0078	Moyenne
30j		0,0071	12,4141	720	7,85	0,0089	Moyenne
45j		0,0161	12,9601	1080	7,85	0,0129	Elevée
60j		0,0259	13,6852	1440	7,85	0,0147	Elevée

Tableau 2.6 : Gammes des valeurs du courant et vitesses de corrosion Liés à la durabilité de l'armature [Andrade et al, 2004].

Table 1 - Ranges of corrosion current values related to the significance in terms of service life of the reinforcement		
I_{corr} (μA/cm²)	V_{corr} (mm/y)	Corrosion level
≤ 0.1	≤ 0.001	Negligible
0.1 – 0.5	0.001-0.005	Low
0.5 – 1	0.005-0.010	Moderate
> 1	> 0.010	High

Les résultats obtenus montrent (voir Tableau 2.5 et Tableau 2.6), que le taux de corrosion atteint dans nos essais est:

-Faible (Low) \Longrightarrow $V_{corr} < 0.001(\text{mm/y})$: pour l'acier immergé dans la solution contenant l'inhibiteur Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) pour la durée d'immersion (1 jour).

- Moyen (Moderate) \Longrightarrow $0.001(\text{mm/y}) < V_{corr} < 0.005(\text{mm/y})$: pour l'acier immergé dans la solution contenant l'inhibiteur Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) pour les durées d'immersion (15, 30, 45 jours) et les inhibiteurs Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) pour les durées d'immersion (1, 15, 30 jours).

- élevé (High) \Longrightarrow $V_{corr} > 0.01(\text{mm/y})$: pour l'acier immergé dans la solution contenant l'inhibiteur Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) pour une durée d'immersion (60 jours) et Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) pour des durées d'immersion (45, 60 jours).

Aussi la vitesse de corrosion augmente progressivement suivant l'augmentation de la durée d'immersion pour les trois inhibiteurs.

Le taux de corrosion maximal déduit à l'aide des résultats des vitesses de corrosion a été confirmé par Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) suivi par Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et en troisième lieu le Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) (Fig2.13).

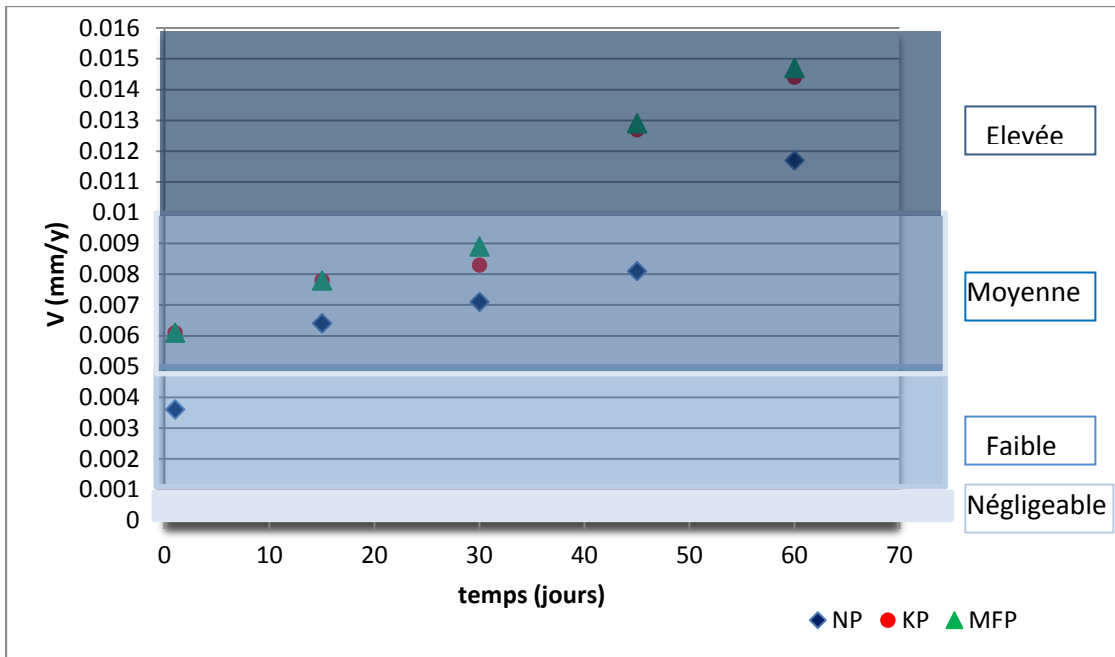


Figure 2.13: Evolution des Vitesses de corrosion exprimées en (mm/y)

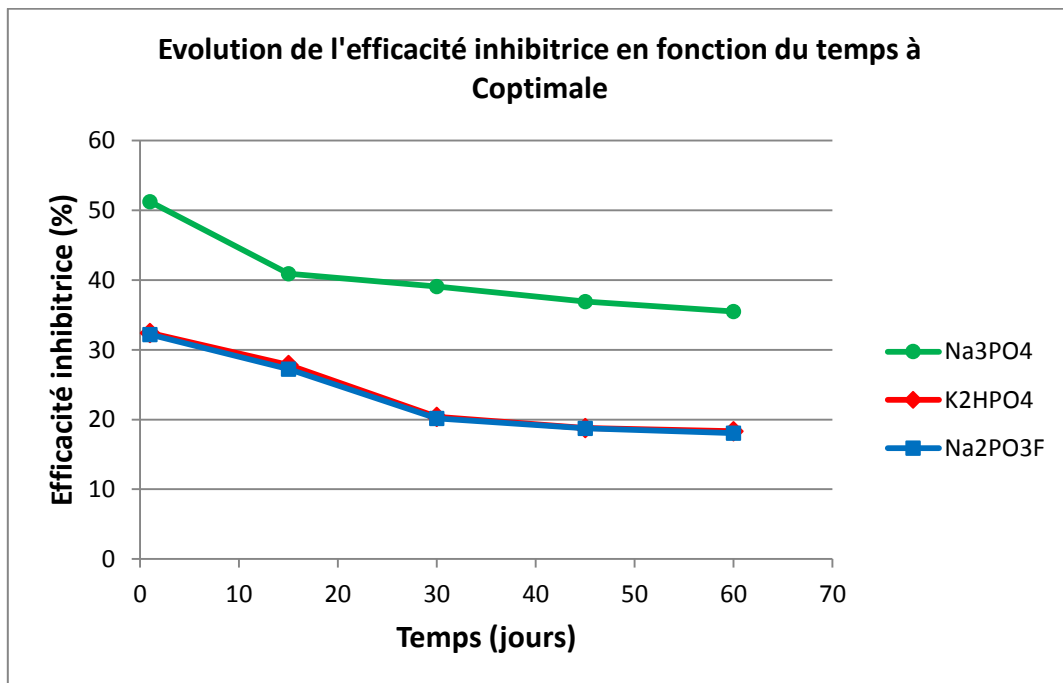


Figure 2.14: Evolution des efficacités inhibitrices en fonction du temps à Optimal pour les trois inhibiteurs testés.

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation des trois inhibiteurs: (phosphate de sodium), (Monohydrogénophosphate de Potassium) et (Monofluorophosphate de

Sodium) montrent (voir figure 2.1 2), que la vitesse de corrosion augmente progressivement suivant l'augmentation des durées d'immersion dans les solutions, elle tend à se stabiliser à plus longues durées d'immersion.

Aussi, on constate sur la figure (voir figure 2.14), que l'efficacité inhibitrice diminue progressivement suivant l'augmentation de la durée d'immersion pour les trois inhibiteurs. On voit bien que l'efficacité inhibitrice du Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) pour des durées d'immersion (1, 15, 30, 45 et 60 jours) est respectivement de (40% , 39% , 37% , 35%) et se stabilise entre les durée (20 et 30 jours) à 40% d'efficacité inhibitrice . En revanche, les efficacités inhibitrices du Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et du Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) pour des durées d'immersion (1, 15, 30, 45 et 60 jours) sont relativement proches et atteignent respectivement (27% , 20% , 19% , 18%), tandis qu'elles tendent à se stabiliser entre les durée (30 et 40 jours) à 20% d'efficacité inhibitrice.

D'une autre optique, lors du calcul des vitesses de corrosion exprimées en mm/y afin de situer les vitesses résolus de nos expériences (Fig2.1 3), on a remarqué que la faible concentration s'inscrit dans la durée d'un jour pour le phosphate de sodium, des vitesses de corrosion médiocres ont été détecté pour des durées inférieures à 60jours pour les trois produits testés, on peut en déduire qu'à longues durées d'immersion les vitesses de corrosion augmentent légèrement et se stabiliseront après, ces résultats ont été confirmé dans une étude cinétique antérieure sur ces trois produits [Sail, 2013].

L'objectif des tests gravimétriques est l'obtention des efficacités inhibitrices optimales pour sélectionner le produit idéal qui inhibe la corrosion de l'acier [Sail, 2013]. D'après la figure (2.14) on constate que l'efficacité inhibitrice maximale a été fournit pour une durée d'immersion de 1j pour les trois inhibiteurs, aussi on constate que l'efficacité inhibitrice maximale déduite à l'aide des essais gravimétriques a été confirmée par le Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) suivi par le Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) et en troisième lieu le Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$).

2.6 Conclusion :

A travers les résultats obtenus sur les efficacités inhibitrices par mesures gravimétriques sur des aciers immergé dans des solutions inhibitrices simulant les pores du béton, contaminé par les chlorures à concentration optimale à différentes durées : 1, 15, 30, 45 et 60 jours, pour trois inhibiteurs à base de phosphate qui sont: le phosphate de sodium Na_3PO_4 , le Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 et le Monofluorophosphate de Sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, on conclut que les efficacités inhibitrices diminuent dans le temps et tendent à se stabiliser entre 30 et 40 jours pour K_2HPO_4 , et $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, tandis que pour Na_3PO_4 ce dernier offre l'efficacité la plus élevée par rapport aux deux autres produits, toutefois son efficacité diminue aussi en fonction du temps, avec une tendance de stabilité entre 20 et 30 jours. Bien que pour une durée de 1j la vitesse de corrosion est pratiquement faible.

Les mesures directes à la fois des vitesses de corrosion et des efficacités inhibitrices en fonction des durées d'immersions, nous ont confirmé que le Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) offre la meilleure protection contre la corrosion suivi du le Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 et le Monofluorophosphate de Sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

On peut conclure que les inhibiteurs à base de phosphate procurent une protection contre la corrosion, ce qui nous amène à étudier la nature de l'adsorption de ces molécules inhibitrices sur la surface du métal, ceci sera abordé dans le chapitre suivant lié aux isothermes d'adsorption.

Chapitre 3 : Etude des isothermes d'adsorption

3.1 Introduction :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité du métal [Pascale, 2005].

Les processus d'adsorption aux interfaces solide-liquide interviennent directement dans différents domaines (biologie, géologie, minéralogie, procédés industrielles,...). En chimie industrielle par exemple, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle fondamental dans les procédés associés à l'utilisation de catalyseurs [Weiss et al, 2002]. Les propriétés d'adsorption sont également à la base de procédés de séparation solide-liquide par flottement [Vanthuyne et al, 2002] et du développement des colonnes utilisées comme supports de séparation et purification des molécules organiques par chromatographie [Gorbunoff, 1984].

Les processus d'adsorption qui ne s'accompagnent pas par de réactions chimiques sont suivis toujours de dégagement de chaleur (exothermique), qui se manifestent par une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [Abid et al, 2011] [Bendou, 2009].

Plusieurs études ont été réalisées afin de bien comprendre, le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal :

Selon Abd El Rehim et al [Abd El Rehim et al, 2010], l'adsorption des molécules d'inhibiteur, à partir des solutions aqueuses, peut être considérée comme un processus d'une quasi substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse Org (aq) et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode, $H_2O(ads)$.

Ashassi et al, et Abdel-Gaber et al, supposent que les inhibiteurs s'adsorbent en surface de l'acier, en remplaçant les molécules d'eau adsorbées déjà sur cette surface, qui se combinent par la suite, avec les ions Fe^{2+} et forment ainsi des complexes d'inhibiteurs métalliques [Ashassi et al, 2008] [Abdel-Gaber et al, 2006].

Il est connu que l'interaction entre les molécules inhibitrice organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodiques de la surface du métal qui possèdent des

groupes ou atomes polaires joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption [Khenadeki, 2013].

3.2 Définition des isothermes d'adsorption :

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption [Beldjilali, 2006].

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de: Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels [Touhami et al, 2000].

En effet, l'adsorption est influencée par plusieurs paramètres qui sont: la nature et la charge de surface du métal, la structure et les propriétés de la molécule, son orientation spatiale, sa taille et son poids moléculaire, la distribution de sa charge (densité électronique) ainsi que le type d'électrolyte corrosif [Zhang et al, 2009] [Touhami et al, 2000].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons) et la chimisorption (formation de liaisons covalentes).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [Kouache, 2011].

La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [Bommersbach, 2005].

3.3 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption :

Plusieurs types d'isothermes d'adsorption (expressions mathématiques) ont été développés pour décrire les courbes expérimentales de la quantité en éléments adsorbés en fonction de la concentration en solution à l'équilibre. Nous proposons de décrire brièvement les isothermes les plus couramment rencontrées dans le cas de l'adsorption solide-solution [Barroug, 1989] [Rill et al, 2009].

3.3.1) Modèle de Langmuir :

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [Touhami et al, 2000]. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Eq. (3.1)}$$

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

C : la concentration de l'inhibiteur.

θ : Le taux de recouvrement pour différentes concentrations est déterminé :

-à partir des mesures gravimétriques, on aura l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V_{inh}}{V_0} \quad \text{Eq (3.2)}$$

-à partir des mesures électrochimiques par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{corr inh}}{i_{corr}} \quad \text{Eq (3.3)}$$

i_{corr} et $i_{corr inh}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur [Sail, 2013].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [Elbakouri, 2000] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

3.3.2) Modèle de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin dépend de paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. La constante de vitesse de l'étape se déroulant dans le sens de l'adsorption (oxydation ou réduction) est alors fonction du taux de recouvrement en adsorbat. Elle diminue lorsque le taux de recouvrement augmente pour des interactions répulsives, elle augmente au contraire pour des interactions attractives [Montella et al, 2000].

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [Sahin et al, 2002]:

$$\ln[\theta/C (\theta-1)] = \ln K + 2a \theta \quad \text{Eq (3.4)}$$

Le paramètre « a » décrit la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Il est exprimé en : J/mol.cm³,

Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si « a » est négatif, les interactions sont répulsives,

si $a \longrightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [Kouache, 2011].

3.3.3) Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction du recouvrement θ [Landot, 1997].

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes chimiques de vitesses sont fonction de θ . Il y'a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

L'isotherme de Temkin s'applique à des taux de recouvrement intermédiaires $0,2 < \theta < 0,8$ [Landot, 1997].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\exp(-2 a \theta) = K C_i \quad \text{Eq (3.5)}$$

Rapport gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES 

Où « a » est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et « Ci » la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [Lebrini, 2005].

3.3.4) Modèle de Freundlich :

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

$$\Delta_{\text{ads}} H = \Delta_{\text{ads}} H_0 - \alpha \ln \theta \quad \text{Eq (3.6)}$$

α : constante

θ : taux de recouvrement de la surface du solide.

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

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

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

$$\theta = K C_{\text{inh}}^n \quad \text{Eq (3.7)}$$

Où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$) [Sail, 2013].

3.4 Calcul des isothermes :

Ce travail décrit l'étude du comportement à la corrosion d'un acier immergé dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminés par les chlorures et l'évaluation de l'adsorption à la surface de l'acier pour trois inhibiteurs à base de phosphate:

- Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium (Na_3PO_4)
- Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4)
- Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

L'étude a été réalisée par la méthode gravimétrique à différentes concentrations pour les trois inhibiteurs d'étude, les démarches expérimentale préconisée ce sont les mêmes décrites au chapitre 2 sauf que la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion aux températures respectives de (25° , 35°) pour chaque essai.

En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse de corrosion apparente est proportionnelle au rapport de la surface couverte θ , et de celle non couverte ($1 - \theta$) par l'inhibiteur [Sail, 2013].

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

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour trois différentes concentrations de chaque inhibiteur (une concentration optimale et deux autres concentrations afin de nous permettre le tracé de la courbe relative à chaque isotherme étudié), ces mesures sont obtenues à partir de l'étude gravimétrique et sont données par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - (V_{inh} / V_0)$$

Afin de déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur [Beldjilali, 2006].

Le tableau (3.1) donne les valeurs de θ en fonction de la concentration des inhibiteurs.

Tableau. 3.1 Variation de θ en fonction de la concentration des trois inhibiteurs

Inhibiteur	C (mol/l)	θ à 25°	θ à 35°
Na ₃ PO ₄	0.005	0,6184	0,6038
	0.0075	0,6301	0,6148
	0.01	0,6082	0,5964
K ₂ HPO ₄	0.001	0,6693	0,6444
	0.0025	0,6744	0,6505
	0.005	0,6650	0,6435
Na ₂ PO ₃ F	0.025	0,7563	0,8674
	0.05	0,7581	0,8717
	0.075	0,7561	0,8707

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich (Figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

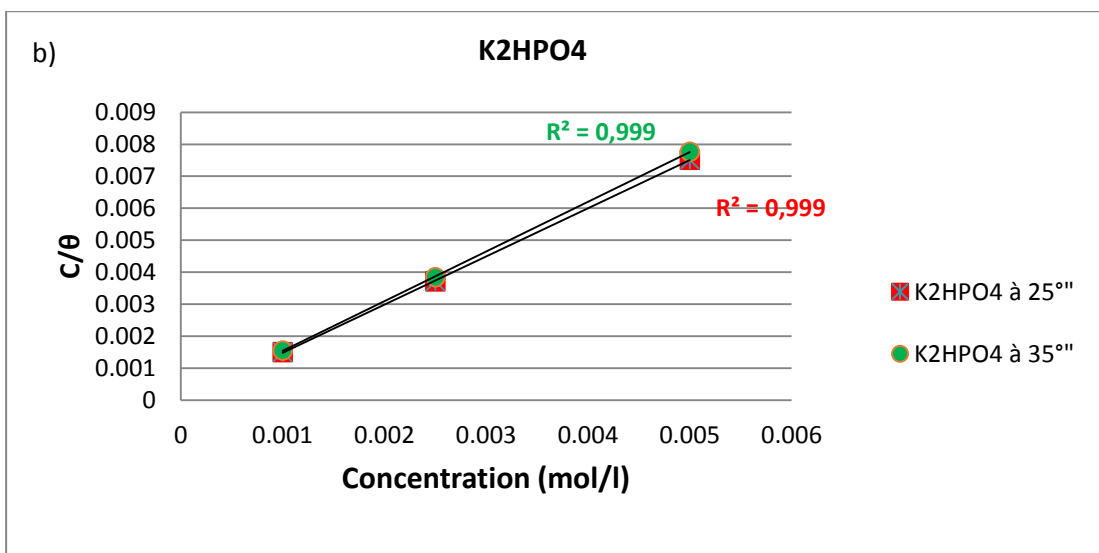
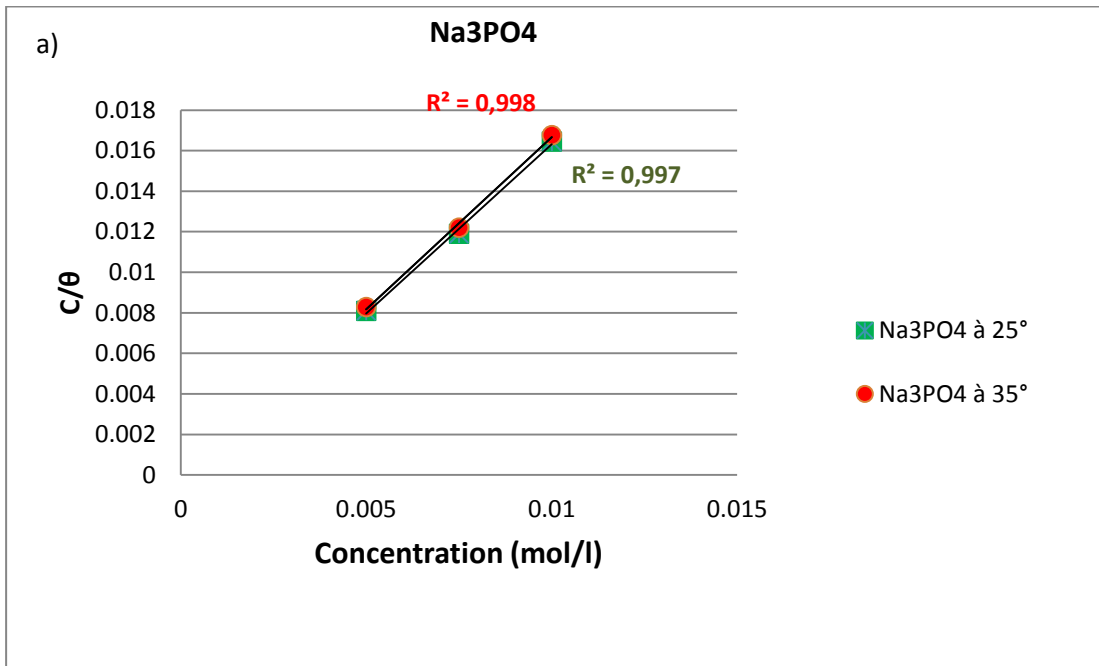
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Eq. (3.1) (Isotherme d'adsorption de Langmuir)}$$

$$\ln\left[\frac{\theta}{C(\theta-1)}\right] = \ln K + 2a\theta \quad \text{Eq (3.4) (Isotherme d'adsorption de Frumkin)}$$

$$\exp(-2a\theta) = K C_i \quad \text{Eq (3.5) (Isotherme d'adsorption de Temkin)}$$

$$\Delta_{\text{ads}} H = \Delta_{\text{ads}} H_0 - \alpha \ln \theta \quad \text{Eq (3.6)} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Freundlich})$$

La figure (3.1) représente les Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Langmuir pour les trois inhibiteurs a) Na_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ aux températures d'étude.



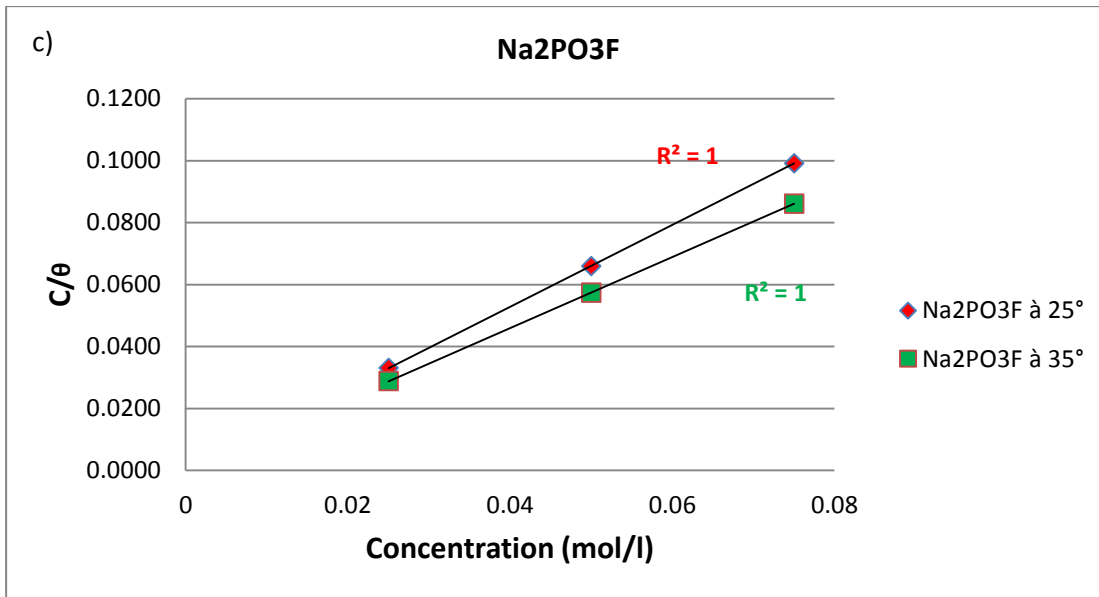
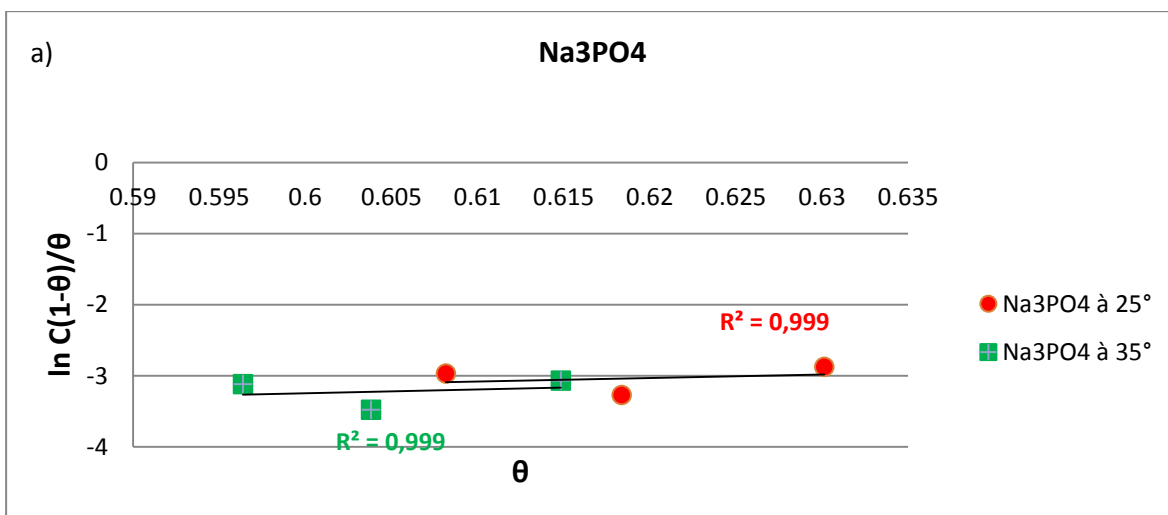


Figure 3.1 : les Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Langmuir pour les trois inhibiteurs a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F à T 25° et 35°.

La figure (3.2): représente la variation de θ en fonction de $[\ln C(1-\theta)/\theta]$ des trois inhibiteurs pour chaque température selon l'isotherme d'adsorption de Frumkin.



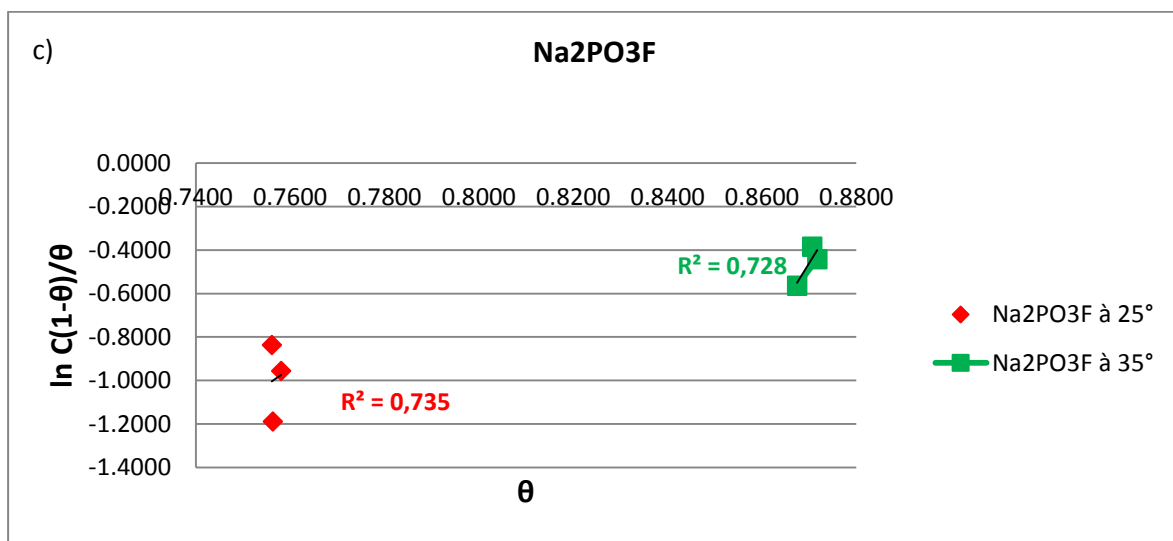
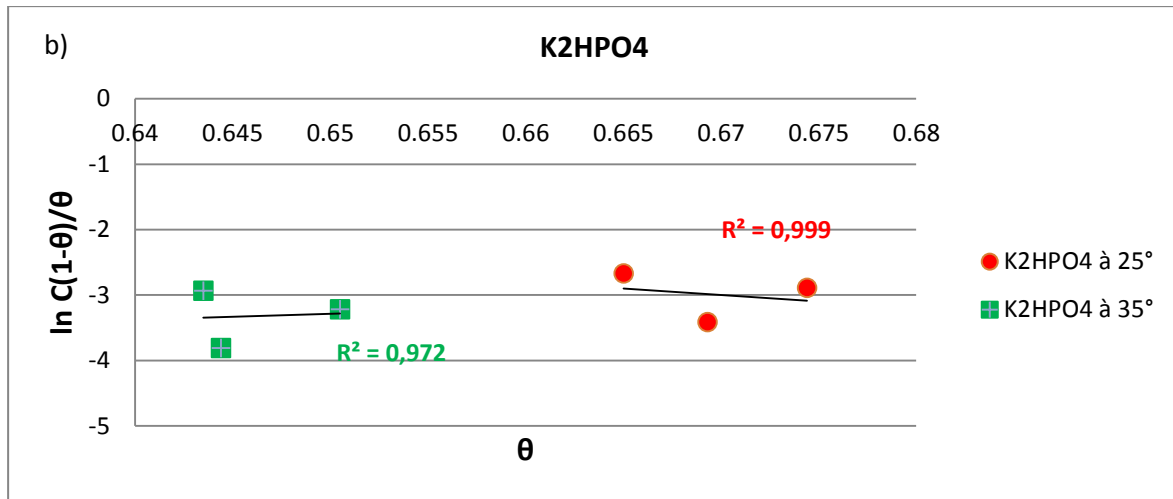
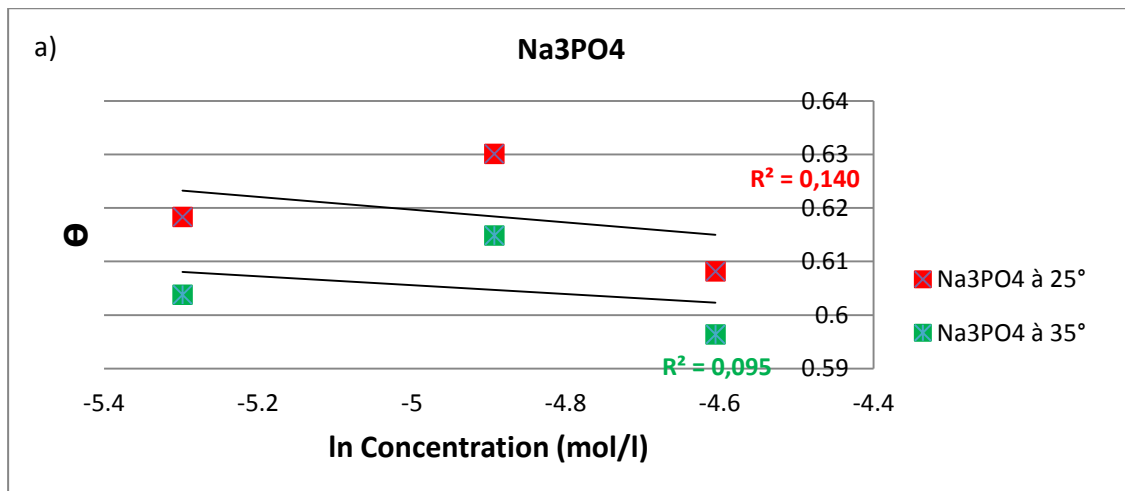


Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Frumkin pour les trois inhibiteurs a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F à T 25° et 35°.

La figure (3.3) représente la variation de Ln C en fonction de θ des trois inhibiteurs pour chaque température (Isotherme d'adsorption de Temkin).



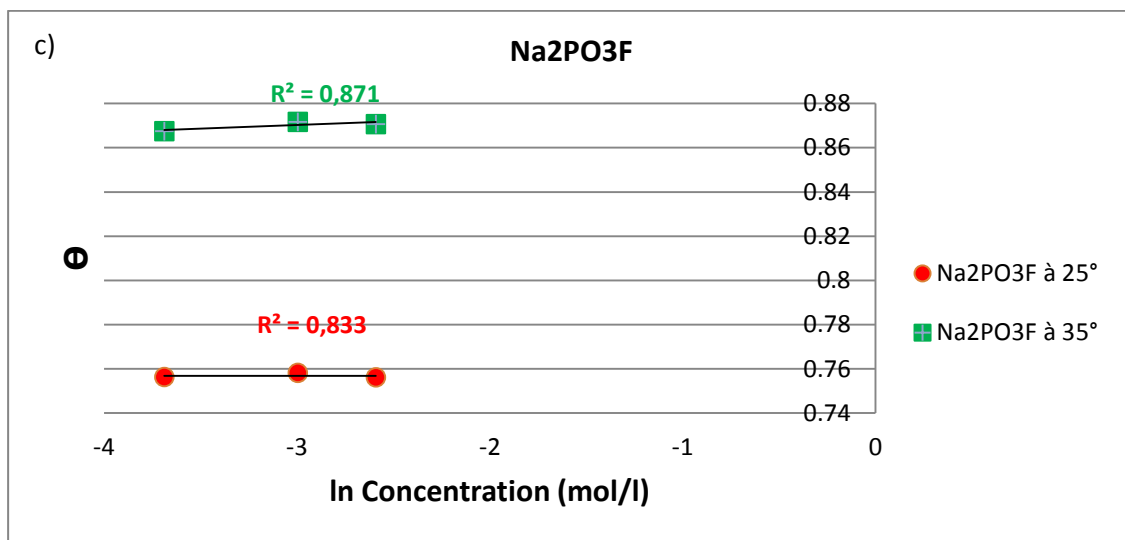
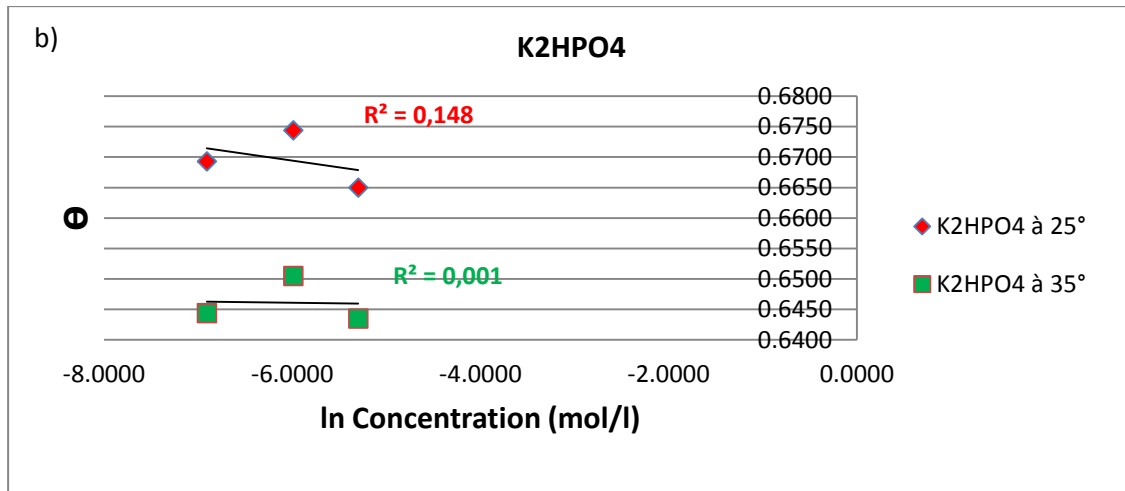
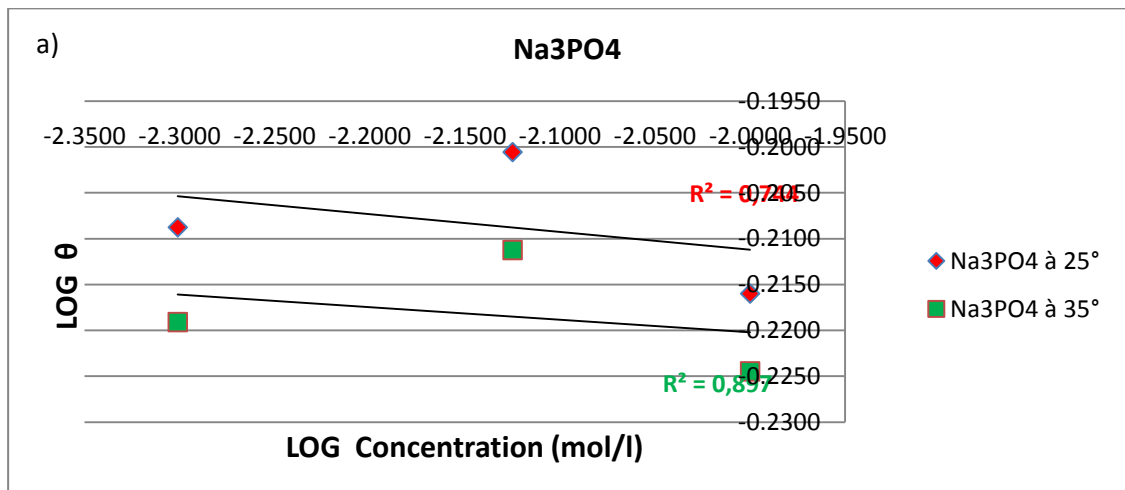


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Temkin pour les trois inhibiteurs a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F à T 25° et 35°.

La figure (3.4): représente la variation de Log C en fonction de Log θ des trois inhibiteurs pour chaque température (Isotherme d'adsorption de Freundlich)



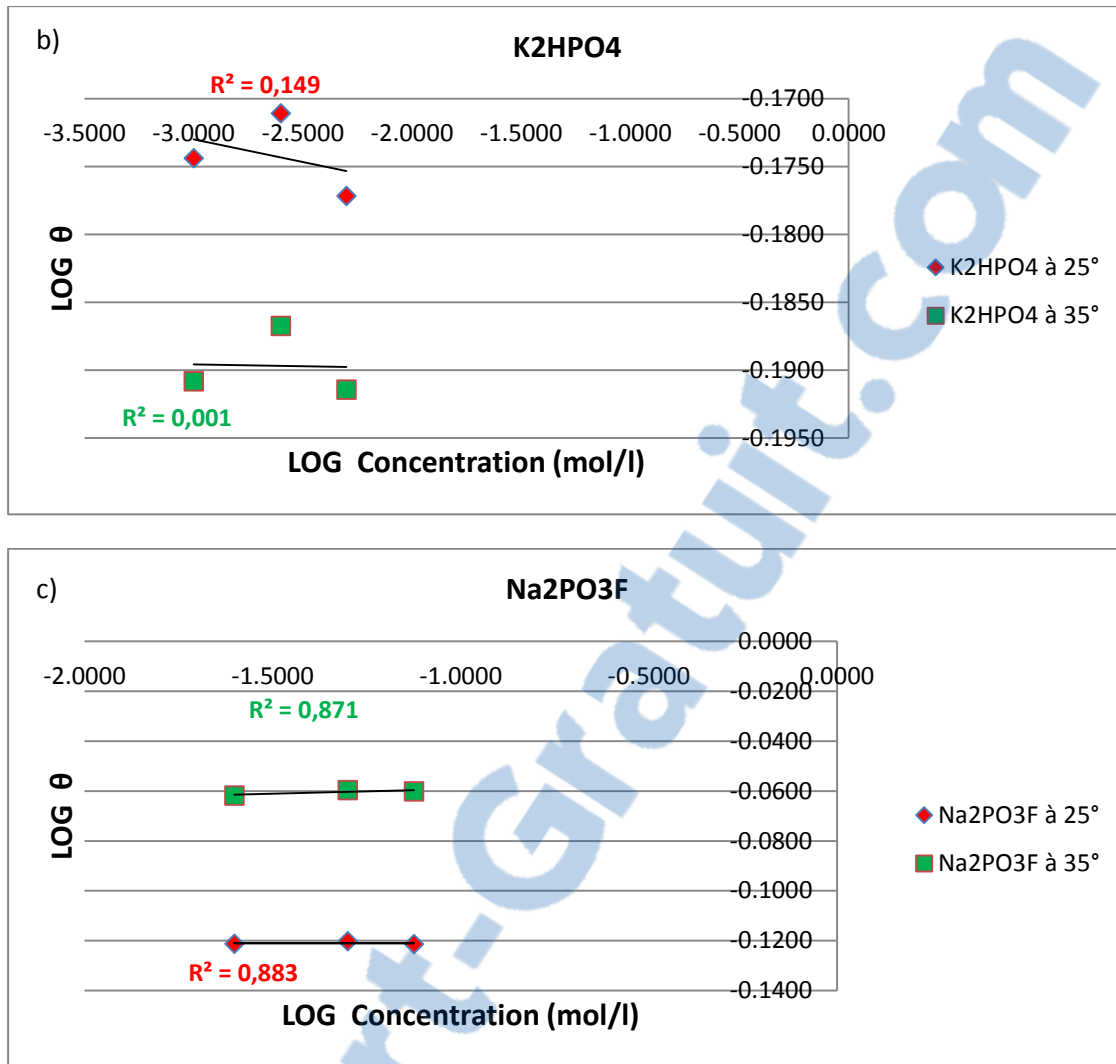


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle de Freundlich pour les trois inhibiteurs a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F à T 25° et 35°.

La courbe (C_{inh}/θ) en fonction de la concentration des inhibiteurs (C) à 25° et 35° voir (la figure 3.1) est linéaire et prend une valeur de R^2 proche de 1 (figure 3.1), cela montre que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier en milieu synthétique simulant les pores du béton contaminés par les chlorures obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir ce qui concorde avec des travaux de la littérature [Khenadeki, 2013].

On remarque dans la (figure 3.2) relative aux tracés de l'adsorption des molécules inhibitrices suivant le modèle de Frumkin que le coefficient de corrélation est proche de 1 dans le cas du Na₃PO₄ et K₂HPO₄ toutefois il tend vers 0,7 dans le cas du Na₂PO₃F aux différentes températures d'essai, en se référant à la littérature concernant les phosphates et polyphosphates ils sont plus désignés à obéir à

l'isotherme d'adsorption de Langmuir [Koudela et al, 1982] [Bensoltane, 2005] [Lesueur, 2004].

En analysant les Fig3.3 et Fig3.4, on constate que le coefficient R^2 de la courbe de régression est trop loin de la valeur 1, ce qui indique que l'adsorption des molécules inhibitrices n'obéit pas aux modèles de Temkin et Freundlich.

Les valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe (C/θ) , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} sont données dans le tableau 3.2 .

ΔG_{ads} est déterminée par l'équation suivante : [Sail, 2013]

$$K_{ads} = 1/55.5 \exp (-\Delta G_{ads} / RT) \quad \text{Eq (3.8)}$$

où :

R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : Température de l'électrolyte en Kelvin.

55.5 : la concentration de l'eau en solution (mol/l)

Tableau 3.2 : Valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} et l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} pour les trois inhibiteurs.

	K_{ads} (l/mol)		ΔG_{ads} (kj /mol)	
	à 25°C	à 35°	à 25°C	à 35°
Na_3PO_4	235.3678	151.7043	-23.4931	-23.1558
K_2HPO_4	1077.7778	931.0135	-27.2646	-27.8041
$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	75.7597	162.7944	-20.6831	-23.3366

3.5 : Discussion des résultats :

D'après les résultats illustrés dans (la figure 3.1), on constate que les courbes sont linéaires pour les trois inhibiteurs testés à différentes températures (25° et 35°), ce qui confirme que l'adsorption de ces inhibiteurs de corrosion à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir, en formant un film monocouche qui contribue à la protection de l'acier contre la corrosion.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique .Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} , voisines de -20 kj / mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kj / mol ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [Laamari et al, 2010].

Pour les trois inhibiteurs testés qui sont : le phosphate de sodium (Na_3PO_4), le monohydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4) et le troisième qui est le monofluorophosphate de sodium (Na_2PO_3F) , les valeurs de ΔG_{ads} calculées sont proches de -20 kj / mol, ce qui nous amène à suggérer qu'il s'agit d'une adsorption physique ou physisorption [Laamari et al, 2010].

3.6 Conclusion :

A travers l'analyse des résultats obtenus, nous avons examiné dans ce chapitre, la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices en surface d'un acier immergé dans des solutions synthétiques du béton contaminés par les chlorures et l'évaluation de l'adsorption à la surface de l'acier pour trois inhibiteurs à base de phosphate Nous pouvons conclure que :

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption des inhibiteurs à base de phosphate testés est spontanée et de type physique et qu'ils s'adsorbent selon le modèle de Langmuir

L'action de ces inhibiteurs est basée sur un mécanisme simple adsorption à la surface du métal, en bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, en diminuant les densités de courants de corrosion.

L'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique a conduit à la formation d'un film protecteur de type monocouche [Sail, 2013].

Nous pouvons déduire à travers les résultats expérimentaux que les inhibiteurs Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) et Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) participent à une adsorption physique par formation d'un film protecteur, bien que la nature de l'adsorption du Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) peut être considérée comme physico-chimique parce que les valeurs de ΔG_{ads} sont supérieures à -20 KJ/mol et proches de -30 KJ/mol [Laamari et al, 2010].

Chapitre 4 : Influence de la température et du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion

4.1 Influence de la température :

4.1.1 Introduction :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné [Khenadeki, 2013].

La variation de la température influe sur la vitesse de corrosion. D'après Liu [Liu et al, 1998], une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion. Cela est vrai pour le béton carbonaté et celui attaqué par les ions chlorure. La dépendance entre la température et la vitesse de corrosion est donnée par l'équation 4.1.

$$i_{\text{corr}} = i_0 e^{b_{i,\text{corr}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad \text{Eq (4.1)}$$

Tel que :

$i_0 = i_{\text{corr}} \text{ (A.cm}^{-2}\text{) à } T_0$ (T_0 approximativement entre 25 et 40°C).

T, T_0 : Température absolue (K).

$b_{i,\text{corr}}$: Constante (égale à 2283).

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement. Il en résulte un courant d'échange qui fait augmenter la vitesse de corrosion. Hunkeler [Hunkeler, 1994] a montré dans ses études que l'influence de la température sur la vitesse de corrosion est plus importante que celle de la résistivité du béton.

Uhlig [Uhlig, 1983] a montré qu'une élévation de 10 à 20°C multiplie par deux la vitesse de corrosion en situation de corrosion active. L'augmentation de la température de 20 à 70 C° conduit à une réduction du seuil de chlorures nécessaire pour amorcer la corrosion.

Le changement de température dans le béton entraîne le changement d'autres paramètres.

Cornell et Schwertmann [Cornell et al, 2003] ont expliqué dans leurs études que la température avait une influence directe sur la nature des oxydes formés dans le béton. L'effet de la température sur le taux de corrosion dans le béton est très complexe et contrôlé par l'interaction de plusieurs autres facteurs.

L'élévation de température augmente la vitesse de la réaction mais peut également agir sur un autre facteur de corrosion. Par exemple, l'abaissement de solubilité de l'oxygène dans l'eau avec l'accroissement de la température est un cas où la corrosion se ralentit par manque d'oxygène.

Zivica et al [Zivica et al, 1997] ont montré que l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la solubilité de CaCl_2 , la diminution de la concentration en oxygène dans la solution interstitielle du béton et par conséquent l'accroissement de la résistivité du béton.

D'autre part, en milieu aéré, une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution en augmentant le courant d'échange. La diminution de la température peut occasionner des condensations d'humidité dans certaines zones des pores du béton et provoquer des différences d'humidité locales [Nahali, 2013]

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur de ces produits à base de phosphate, nous avons effectué une étude à différentes températures (25°C, 35°C) à l'aide des mesures gravimétriques.

4.1.2 Méthodes et mesures :

Dans cette partie, des essais gravimétriques ont été réalisées pour caractériser l'influence de la température sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion des trois inhibiteurs de corrosion testés.

Ce travail décrit l'étude du comportement à la corrosion d'un acier immergé dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminés par les chlorures pour trois inhibiteurs à base de phosphate, en effet, les concentrations en inhibiteurs susceptibles de procurer des efficacités maximales pour les trois produits cités ont été extraites d'une étude antérieure [Sail, 2013], on a donc prévu d'étaler

les plages de températures pour analyser le mécanisme de l'inhibition de la corrosion relatif à ces trois produits inhibiteurs:

-Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium (Na_3PO_4)

-Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4)

-Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

L'étude a été réalisée par la méthode gravimétrique à trois concentrations pour chaque inhibiteur d'étude, les démarches expérimentales préconisées sont les mêmes que celles décrites au (chapitre 2) sauf que la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion aux températures respectives de (25° , 35°) pour chaque essai.

4.1.3 Résultats obtenus :

4.1.3.1 Phosphate de Sodium :

Le tableau 4.1 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations du phosphate de sodium Na_3PO_4 (Coptimale et deux autres concentrations) à T 25° et 35° .

Tableau 4.1 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du Na_3PO_4 à T 25° et 35° .

Concentration (mol/l)	à 25°C		à 35°C	
	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)
0	1.4	/	2.5	/
0.005	5.4	61.8362	1.3	60.3816
0.0075	5	63.0129	1	61.4845
0.01	5.1	60.8160	1.1	59.6389

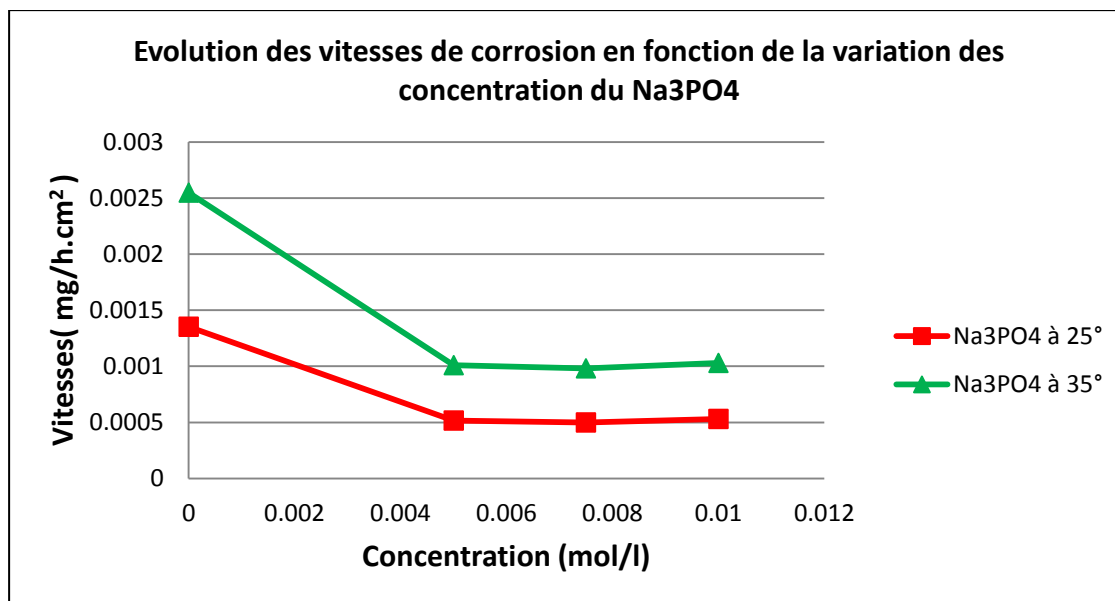


Figure 4.1 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du Na₃PO₄ à T 25° et 35°.

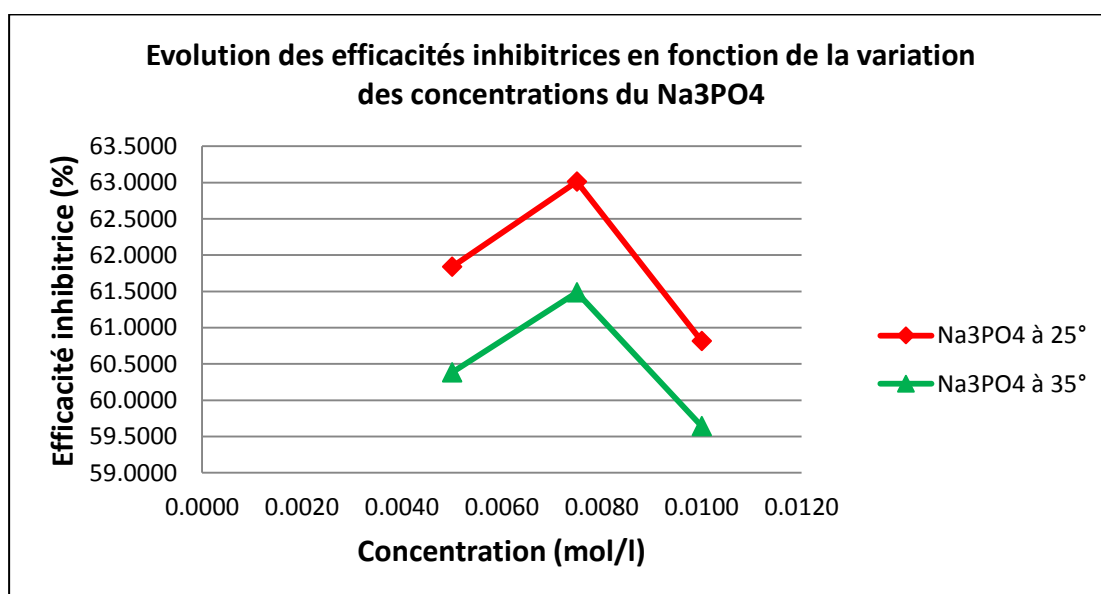


Figure 4.2 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du Na₃PO₄ à T 25° et 35°.

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du premier inhibiteur (phosphate de sodium) montrent que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration de 0 à 0.005 mol/l pour (25° et 35°C) (voir la figure 4.1), ce qui est en conformité avec la littérature malgré la différence des températures [Larabi, 2004].

Toute fois, cette diminution passe par un minima à la concentration optimale de 0.0075 mol/l et tend à croitre à la concentration 0.01mol/l.

Ce phénomène a été déjà révélé dans des études antérieures d'où la nécessité de passer par plusieurs concentrations afin d'obtenir un optimum [Elsayed et al, 2007] [Hamdaoui et al, 2000].

Aussi, on constate sur la figure 4.2, que l'efficacité inhibitrice est plus faible à T 35°C que dans le cas de l'inhibition à 25° de température .On voit bien que l'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium à 25°C atteint une valeur de 63.% pour la concentration optimale de $7,5 \cdot 10^{-3}$. En revanche, dans la température de 35° C l'efficacité inhibitrice atteint 61.5% toujours pour la même concentration. Il est clair que la variation de la température influe sur la vitesse de corrosion. D'après Liu [Liu et al, 1998], une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion. Cela est vrai pour le béton carbonaté et celui attaqué par les ions chlorures.

4.1.3.2 : Monohydrogénophosphate de potassium :

Le tableau 4.2 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations du Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 à T 25° et 35°.

Tableau 4.2 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.

Concentration (mol/l)	à 25° C		à 35° C	
	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)
0	1.4	/	2.5	/
0.001	0.4629	66.9314	0.8889	64.4402
0.0025	0.4558	67.4405	0.8737	65.0491
0.005	0.4689	66.5006	0.89126	64.3498

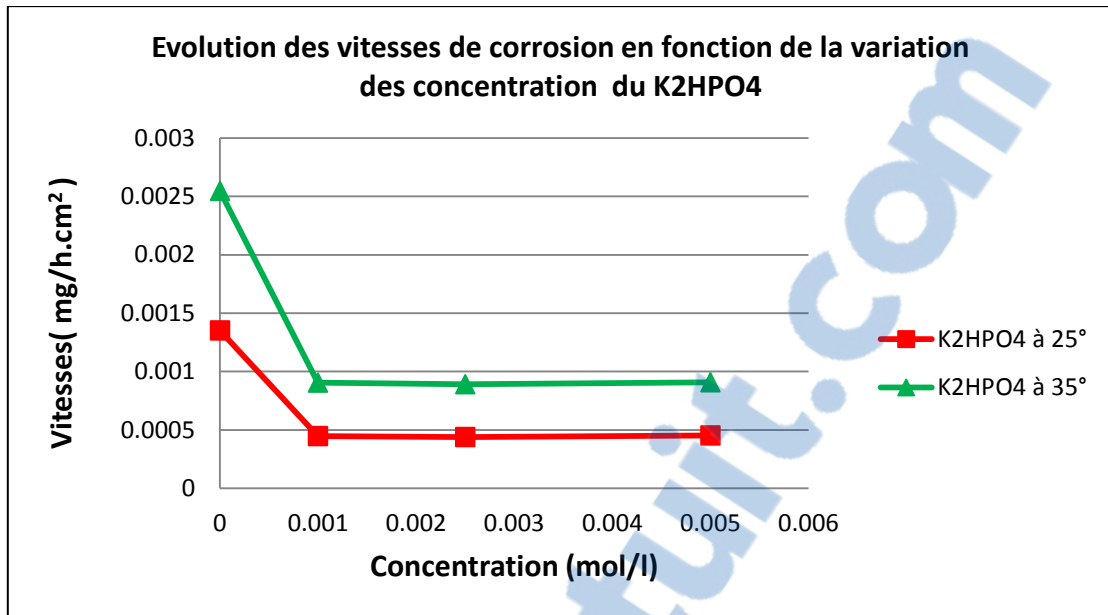


Figure 4.3 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.

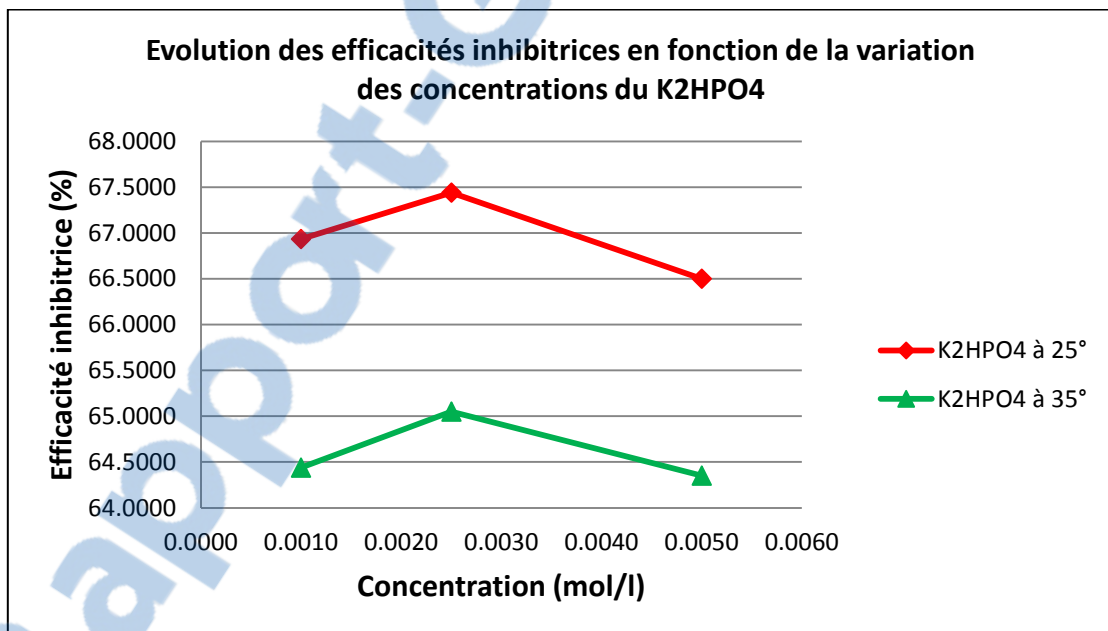


Figure 4.4 : Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à T 25° et 35°.

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du deuxième inhibiteur (Monohydrogénophosphate de potassium) montrent que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration jusqu'à la

valeur de 0.0025 mol/l à (25° et 35°C) et continue après cette concentration à augmenter.

Aussi, on constate sur la figure 4.4, que l'efficacité inhibitrice est plus faible dans le cas de l'inhibition à 35°C que celle à 25° de température .On voit bien que l'efficacité inhibitrice du Monohydrogénophosphate de Potassium à 25°C atteint une valeur de 67.5.% pour la concentration optimale (0.0025 mol/l). En revanche, dans la température de 35° C l'efficacité inhibitrice atteint 65% pour la même concentration. La variation de la température influe sur la vitesse de corrosion et par conséquent sur le mécanisme de l'inhibition [Khouikhi, 2007].

4.1.3.3 : Monofluorophosphate de Sodium :

Le tableau 4.3 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations du Monofluorophosphate de Sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.

Tableau 4.3 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la variation des concentrations du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ à T 25° et 35°.

Concentration (mol/l)	à 25° C		à 35° C	
	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)	Vcorr. 10^{-3} (mg/h.cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)
0	1.4	/	2.5	/
0.025	0.3411	75.6316	0.8675	65.2986
0.05	0.3386	75.8093	0.6749	73.0011
0.075	0.3414	75.6117	0.8344	66.6207

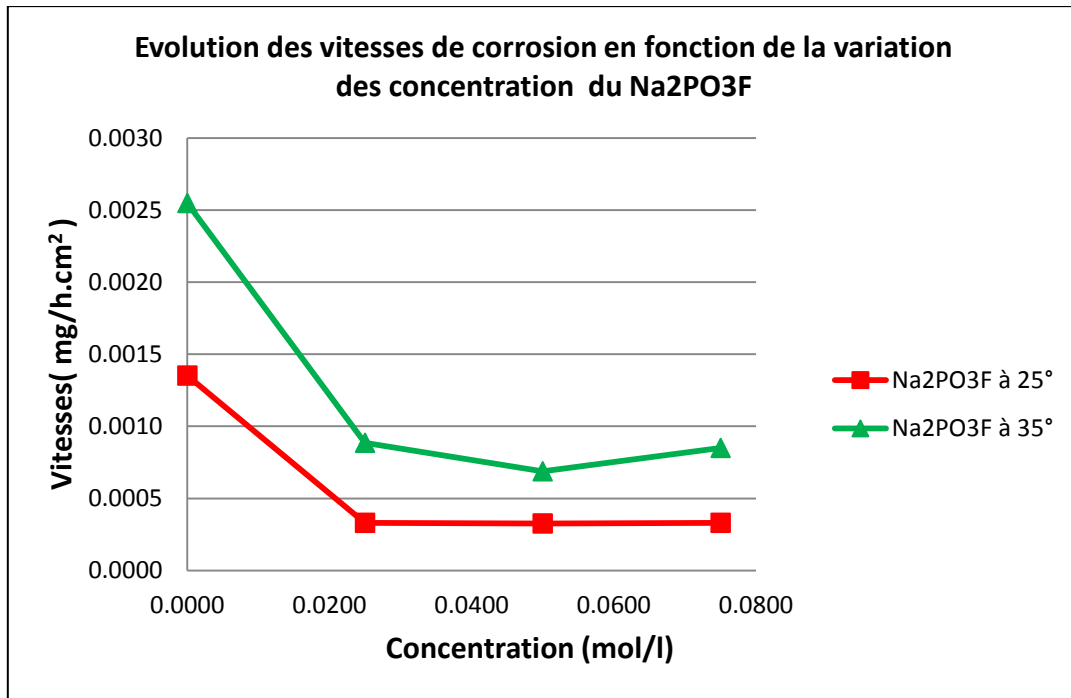


Figure 4.5 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du Na₂PO₃F à T 25° et 35°.

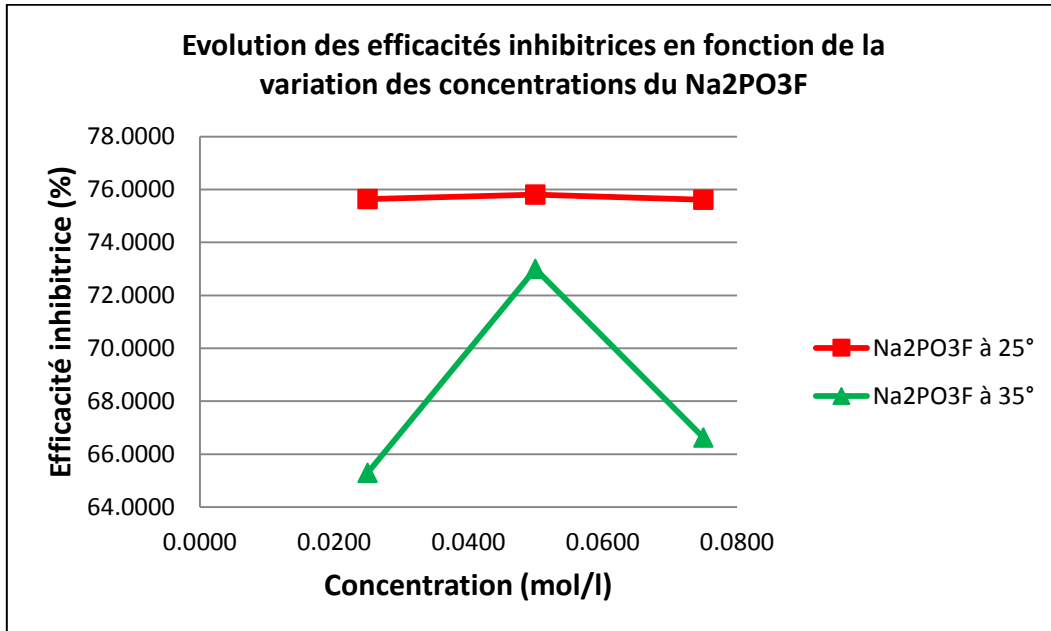


Figure 4.6 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la variation des concentrations du Na₂PO₃F à T 25° et 35°.



Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du troisième inhibiteur (Monofluorophosphate de Sodium) montrent que la vitesse de corrosion diminue légèrement suivant l'augmentation de la concentration de 0 jusqu'à 0.075 mol/l à (25°) (voir figure 4.5), En revanche, dans la température de 35° la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration. Toute fois, cette diminution passe par un minima à la concentration optimale de 0.05mol/l et après augmente à la concentration 0.01mol/l.

Aussi, on constate sur la figure 4.6, que l'efficacité inhibitrice est plus faible à 35°C que celle détectée à 25° de température .On voit bien que l'efficacité inhibitrice du Monofluorophosphate de Sodium à 25°C atteint une valeur de 75.80.% pour la concentration optimale de (0.05 mol/l). En revanche, à une température de 35° C l'efficacité inhibitrice atteint 73% pour la même concentration. Il est clair que La variation de la température influe sur la vitesse de corrosion.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature. Lesueur [Lesueur, 2004] a étudié le mécanisme des $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, elle a déduit que les phosphates étaient connus pour inhiber la dissolution du fer en stabilisant les ferrhydrites et les goethites ou les autres oxydes de fer II hydratés ; mais le rôle des ions fluorures était encore difficile à appréhender. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutre aérés [Dhouibi et al, 2003].

4.1.3.4 : Analyse comparative des efficacités inhibitrices:

La figure 4.7 : illustre les efficacités inhibitrices maximales des trois inhibiteurs étudiés. Cette analyse comparative a été effectuée afin de sélectionner celui qui offre la meilleure efficacité à T 25° et 35°.

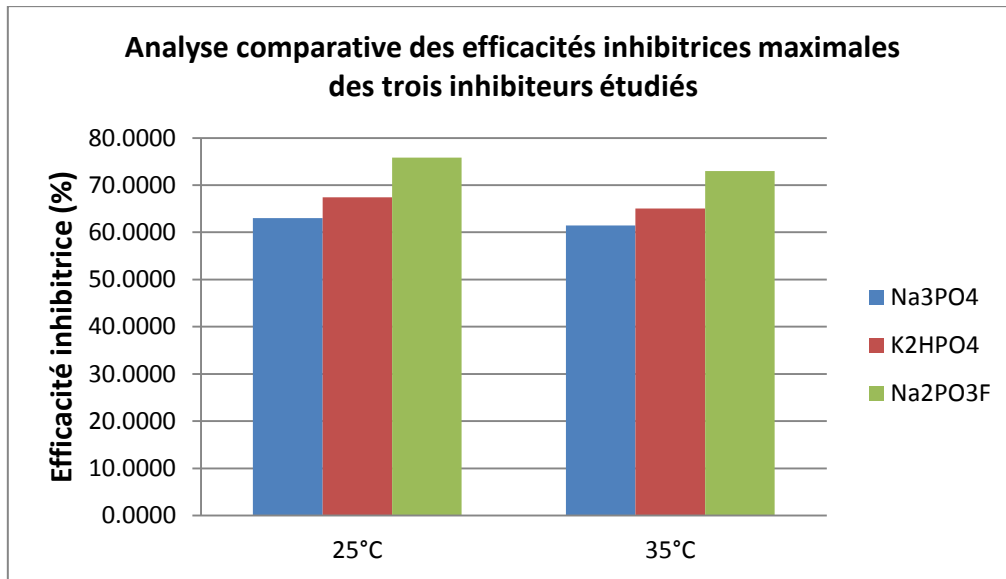


Figure 4.7 : Analyse comparative des efficacités inhibitrices maximales des trois inhibiteurs étudiés à T 25° et 35°.

Les résultats de la Figure 4.7 montrent que, l'efficacité inhibitrice maximale à T 25° et 35° déduite à l'aide des mesures gravimétriques à été confirmé par le Monofluorophosphate de sodium (Na₂PO₃F), suivi par le Monohydrogénophosphate de Potassium (K₂HPO₄) et en troisième lieu le phosphate de sodium (Na₃PO₄).

Ces résultats sont en bonne concordance avec des recherches antérieures qui ont utilisés les mêmes produits inhibiteurs [Sail, 2013].

En effet, le Monofluorophosphate de sodium a fait l'objet de plusieurs recherches [Douche et al, 2005] [Lesueur, 2004] [Duprat et al, 1983], il a prouvé des propriétés inhibitrices remarquables surtout dans le cas de son utilisation dans des bains phosphatés au zinc [Zimmermann et al, 2005] [Kashyap, 2008] [Simescu, 2008].

En outre, l'effet de toxicité du zinc ainsi que son influence sur les propriétés du béton [Soylev et al, 2008] nous incite à chercher des produits compatibles avec le matériau béton.

L'action inhibitrice de Na₂PO₃F peut être attribuée à la formation des phosphates, et ainsi à la formation anodique d'une couche passive de Fe₃O₄, γFe₂O₃ et FePO₄.H₂O [Alonso et al, 1996].

Cependant, comme PO₃F⁻², PO₄⁻³ et OH⁻ sont tous des molécules inhibitrices de corrosion, il est difficile de dire quels sont de ces ions qui peuvent être responsables

de l'inhibition de corrosion induite par $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ [Saraswathya et al, 2007] [Dhouibi et al, 2003].

La conclusion d'une autre étude de recherche confirme cet effet due aux phosphates: aux valeurs basses du rapport de l'inhibiteur et d'ion chlorures, le phosphate (phosphate de sodium) agit en tant qu'inhibiteur cathodique, tandis qu'à des rapports plus élevés, il devient un inhibiteur mixte [Lesueur, 2004].

4.1.4 Conclusion

Les mesures directes à la fois des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteurs, nous ont confirmé que le Monofluorophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) offre la meilleure protection contre la corrosion sous les conditions d'étude (température 25°C et 35°) pour un temps de 24h pour les essais; son efficacité inhibitrice a dépassé les 70% pour les deux température (25°C et 35°C),

Cet inhibiteur a fait l'objet de plusieurs recherches antérieures [Lesueur, 2004] [Soylev et al, 2008] [Farcas et al, 2002] [Talamge et al, 1987] [Wang et al, 1999], son efficacité remarquable contre la corrosion a été confirmée surtout lorsqu'il est utilisé dans un béton carbonaté [Alonso et al, 1996] [Vézina, 1997] [Benzina et al, 2008] [Duprat et al, 1983] [Dhouibi et al, 2003] .

L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs testés à T 25° et 35° montre que la meilleure efficacité inhibitrice est associée au $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ suivi par K_2HPO_4 et en troisième lieu Na_3PO_4 .

4.2 Influence du pH :

4.2.1 Introduction :

La valeur du pH de la solution joue un rôle crucial sur le comportement à la corrosion de l'acier. Le changement d'état de surface avec la valeur du pH de la solution a non seulement une influence sur le comportement à la corrosion, mais aussi de façon significative il a un effet sur la stabilité d'adsorption des inhibiteurs et le mécanisme d'inhibition [Lu et al, 2008].

Les travaux de Hernandez et al. [Hernandez et al, 1998] montrent que la valeur du pH est le facteur le plus important qui a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier dans la présence des inhibiteurs.

La performance d'inhibition de la corrosion de l'acier dépend de la valeur du pH et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la valeur du pH [Nebbar, 2010].

4.2.2 Méthodes et mesures :

Pour étudier l'effet du pH sur la corrosion de l'acier, des essais gravimétriques ont été réalisées pour caractériser l'influence du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion des trois inhibiteurs de corrosion testés dans le milieu d'étude déjà employés dans les chapitres précédents .

L'évolution du pH des solutions préparées à t initial et t final a été déterminée à l'aide d'un pH mètre après étalonnage de l'appareil pour les trois inhibiteurs en absence et en présence d'inhibiteurs.

4.2.3 Résultats obtenus :

4.2.3.1) En fonction des durées d'immersion :

Le pH des solutions est relevé pour chaque test à t initial, et après 1, 15, 30, 45 et 60 jours d'immersion dans le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures en absence et en présence de la concentration optimale déduite par Sail [Sail, 2013].

Tableau 4.4 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction des différentes durées d'immersion pour les trois inhibiteurs.

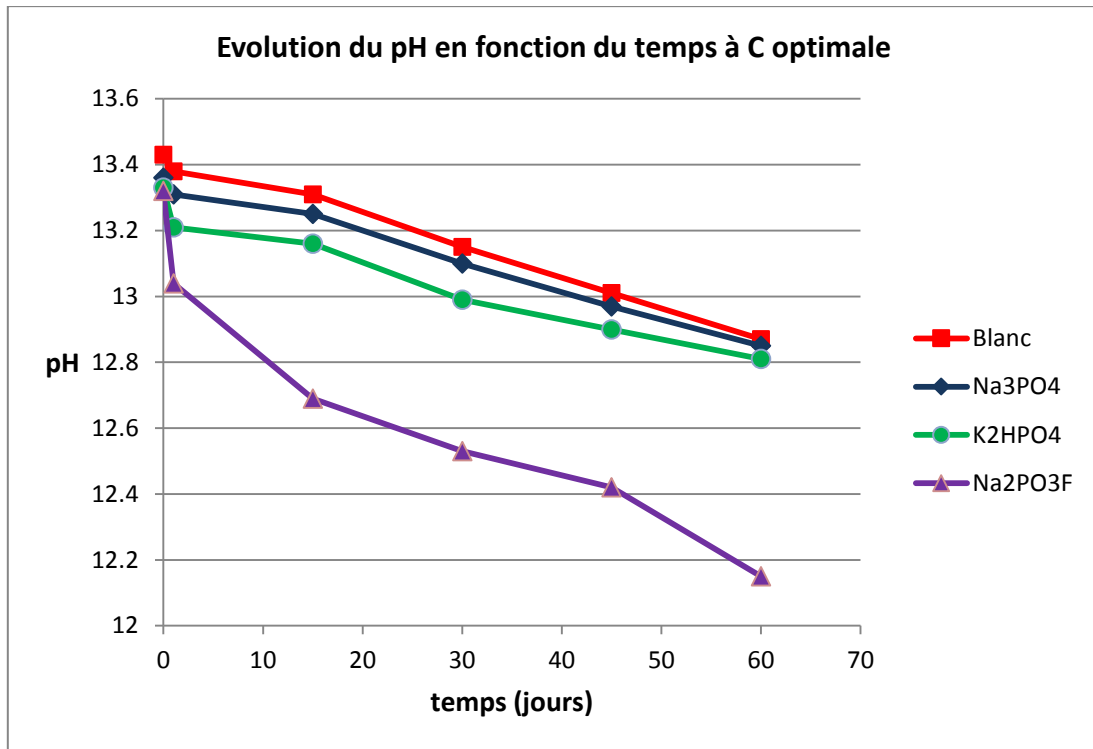
Temps (jrs)	pH (Blanc)	pH (Na ₃ PO ₄)	pH (K ₂ HPO ₄)	pH (Na ₂ PO ₃ F)
0	13,43	13,36	13,33	13,32
1	13,38	13,31	13,21	13,04
15	13,31	13,25	13,16	12,69
30	13,15	13,1	12,99	12,53
45	13,01	12,97	12,9	12,42
60	12,87	12,85	12,81	12,15

A la lumière des résultats illustrés dans le (Tableau 4.4) et la (Figure 4.8).

On remarque que le pH du phosphate de sodium est légèrement supérieur par rapport au pH des deux autres inhibiteurs pour toutes les durées d'immersion. Cette observation rejoint les résultats obtenus par Duprat [Duprat et al, 1983], qui a analysé le rôle de l'ion Na⁺ dans le processus de l'inhibition (Fig4.9).

En effet, les résultats obtenus sur l'action de l'ion de phosphate PO₄³⁻ sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié sont en accord avec celles obtenus dans la littérature [Duprat et al, 1983] [Dhouibi et al, 2003] [Etteyeb et al, 2007].

On constate que l'addition progressive du l'inhibiteur Monofluorophosphate de sodium (Na₂PO₃F) (Fig4.8), a fortement diminué le pH des solutions dans le milieu testé, contrairement aux deux autres inhibiteurs (Phosphate de Sodium et Monohydrogénophosphate de potassium). C'est dû essentiellement à la présence de l'ion fluorure F⁻ [Lesueur, 2004].



La figure 4.8 : courbes présentant l'évolution du pH des solutions traitées avec les trois inhibiteurs à concentration optimale.

4.2.3.2) En fonction de la variation des concentrations et des températures :

Les tableaux (4.5, 4.6 ,4.7) consignent les résultats du pH des solutions traitées par les trois inhibiteurs testés (Na₃PO₄, K₂HPO₄, Na₂PO₃F) obtenus à t₀ initial et t_{24h} :

Tableau 4.5 : Evolution du pH des solutions traités en fonction de la variation des concentrations du Na₃PO₄ à t₀ et t_{24h} pour T 25° et 35°.

Concentration (mol/l)	à T 25°		à T 35°	
	pH à t ₀	pH à t _{24h}	pH à t ₀	pH à t _{24h}
0,005	13.29	13.18	13.29	12.86
0.0075	13.36	13.22	13.36	12.94
0.01	12.29	13.12	12.29	12.85

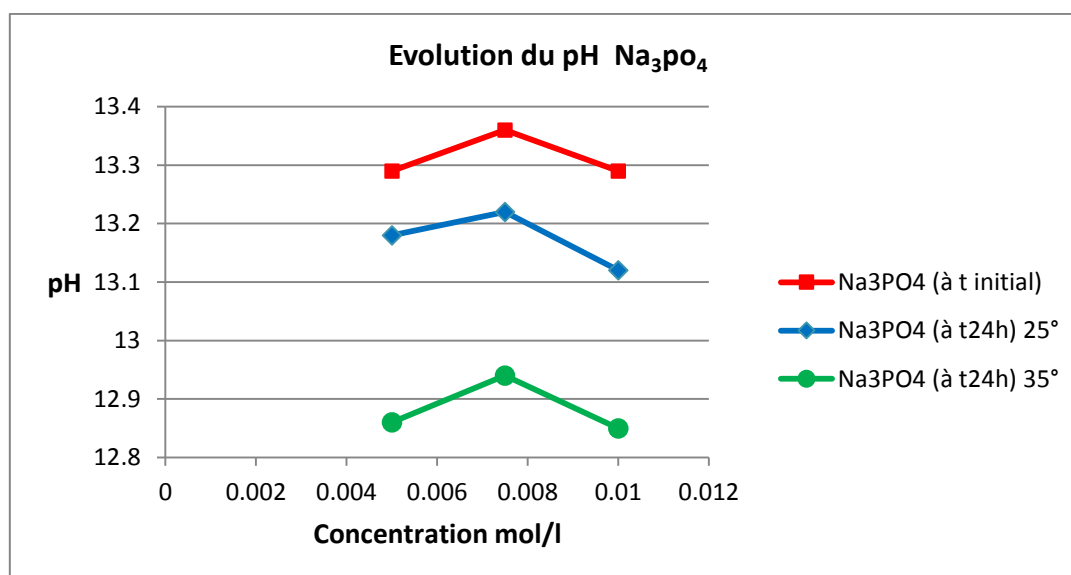
Tableau 4.6 : Evolution du pH des solutions traitées en fonction de la variation des concentrations du K_2HPO_4 à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35°.

Concentration (mol/l)	à T 25°		à T 35°	
	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}
0.001	13.33	13.16	13.33	12.92
0.0025	13.37	13.21	13.37	12.98
0.005	13.32	13.13	13.32	12.87

Tableau 4.7: Evolution du pH des solutions traitées en fonction de la variation des concentrations du Na_2PO_3F à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35°.

Concentration (mol/l)	à T 25°		à T 35°	
	pH à t_0	pH à t_{24h}	pH à t_0	pH à t_{24h}
0.025	13.29	12.84	13.29	12.58
0.05	13.32	12.87	13.32	12.64
0.075	13.24	12.67	13.24	12.57

a)



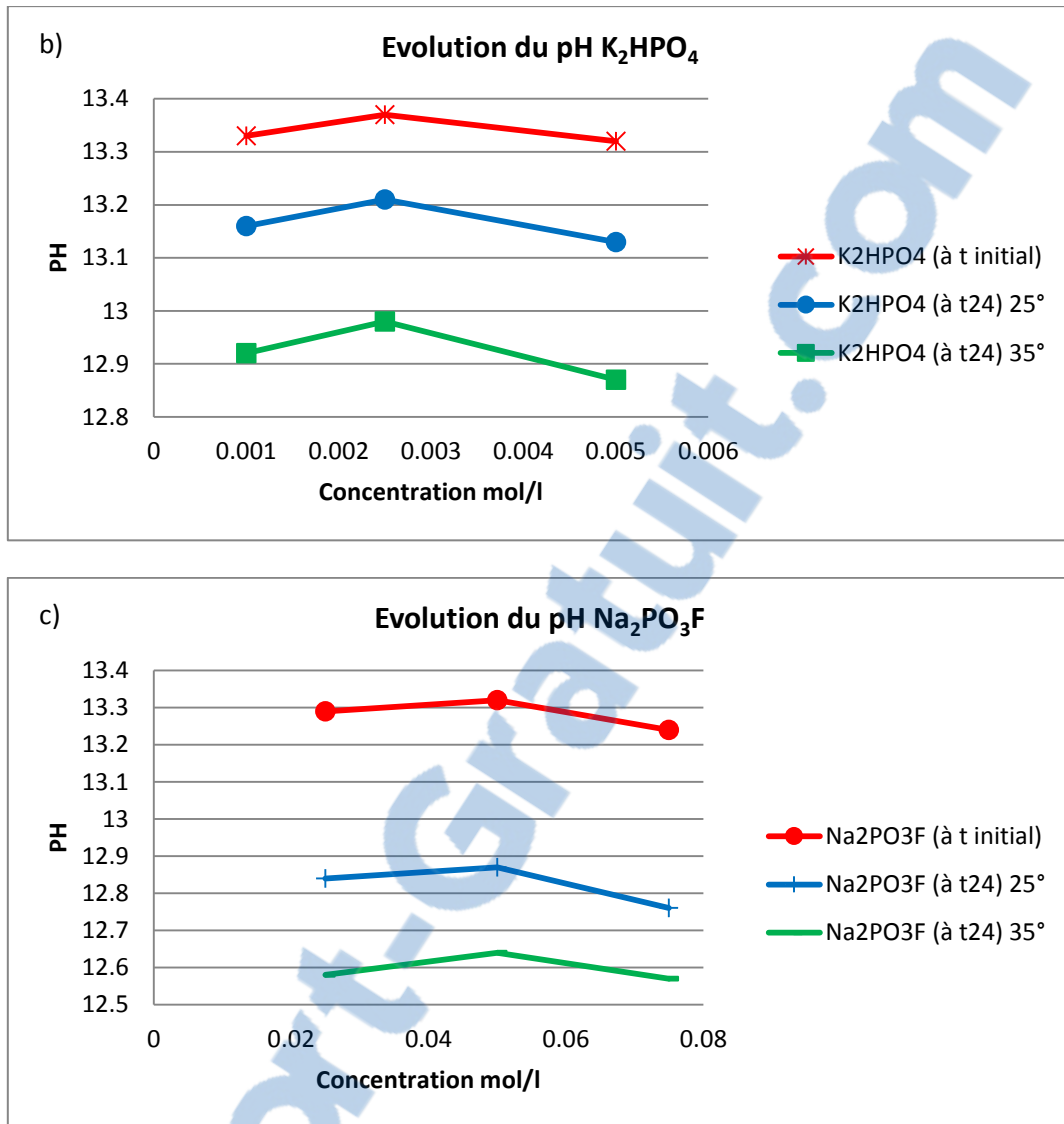


Figure 4.9: Evolution du pH en fonction de la variation des concentrations des inhibiteurs à t_0 et t_{24h} pour T 25° et 35° a) Na₃PO₄, b) K₂HPO₄, c) Na₂PO₃F .

A la lumière des résultats illustrés dans la figure 4.9, on constate que l'addition progressive de l'inhibiteur Monofluorophosphate de Sodium (Na₂PO₃F), a fortement diminué le pH des solutions dans le milieu testé, contrairement au Phosphate de Sodium (Na₃PO₄) et Monohydrogénophosphate de Potassium (K₂HPO₄). C'est du essentiellement à la présence de l'ion fluorure F⁻ [Lesueur, 2004] .

D'après la figure 4.8, on constate que le pH des solutions contenant les trois inhibiteurs (Na₂PO₃F, K₂HPO₄ et Na₃PO₄) à T 25° et 35° diminue en comparant aux solutions à blancs. Le pH prend la plus grande valeur pour $t_{initial}$ en présence du K₂HPO₄ à T 25° suivi par Na₃PO₄ et Na₂PO₃F respectivement.

Pour une température de 35°, le pH diminue légèrement en comparant avec T 25° et ceci pour les trois inhibiteurs à base de phosphate étudiés.

4.2.4 Conclusion :

L'évaluation de l'Influence du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion montre que La valeur du pH de la solution joue un rôle crucial sur le comportement à la corrosion de l'acier. Le changement d'état de surface avec la valeur du pH de solution a non seulement une influence sur le comportement à la corrosion, mais aussi de façon significative il a un effet sur la stabilité d'adsorption des inhibiteurs et le mécanisme d'inhibition.

La valeur du pH est le facteur le plus important qui a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence des inhibiteurs, nos résultats obtenus restent en accord avec la littérature Hernandez et al. [Hernandez et al, 1998].

On est dans ce cas en présence de produits qui prouvent des efficacités remarquables via l'inhibition de la corrosion cas du $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ néanmoins, le pH des solutions à long terme peut influencer sur la nature du milieu et par conséquent la protection des armatures contre la corrosion, de ce fait, un choix rigoureux de l'inhibiteur efficace parmi les trois présents demande une étude comparative de plusieurs paramètres , ce que nous avons essayé de présenter dans ce projet d'étude.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La dégradation de la matière et des œuvres réalisés par l'homme lui impose le devoir de chercher à conserver ce qu'il a créé. C'est pour quoi, on doit connaître les conditions dans les quelles se produisent les phénomènes de corrosion pour utiliser les moyens d'y faire face.

Les deux mécanismes les plus courants contribuant au développement de la corrosion sont la pénétration des chlorures et la carbonatation du béton. Ceux-ci génèrent deux types de corrosion respectivement généralisée et localisée.

Les inhibiteurs de corrosion constituent l'un des moyens de protection contre la corrosion électrochimique; ils couvrent un large domaine d'utilisation et présentent l'avantage dans la facilité d'utilisation.

Le degré de protection des structures en béton armé par utilisation d'inhibiteur de corrosion dépend directement de la nature de ces structures et du milieu.

L'ajout des inhibiteurs minéraux au béton frais ou aux mortiers de réparation s'avère un moyen très efficace pour la protection des armatures contre la corrosion. Ils sont aussi appliqués sur la surface du béton durci pour traitement extérieur. Néanmoins des altérations nuisibles du béton lui-même peuvent être engendrées.

L'ajout d'inhibiteurs à base de phosphate influe largement sur le processus de la corrosion des armatures dans le béton ce qui a fait l'objet de plusieurs recherches, notre but est de déterminer l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices au cours du temps pour trois produits sélectionnés.

Cette étude a été réalisée dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminés par les chlorures en absence et en présence des trois inhibiteurs à base de phosphate :

Inhibiteur 1 : Phosphate de Sodium ou phosphate trisodique de formule (Na_3PO_4)

Inhibiteur 2 : Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4)

Inhibiteur 3 : Monofluorophosphate de Sodium de formule ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

La cinétique de l'inhibition de la corrosion a été effectuée à différentes temps allant à 60 jours dans des concentrations optimales offrant des efficacités maximales. En outre, l'étude des paramètres température et pH nous mènent aux conclusions suivantes :

Conclusion Générale

En absence de l'inhibiteur, l'acier devient moins noble et sa vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion.

Les mesures directes à la fois des vitesses et efficacités inhibitrices en fonction des durées d'immersions, ont confirmé que le Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) offre la meilleure protection contre la corrosion suivi du Monohydrogénophosphate de Potassium K_2HPO_4 et Monofluorophosphate de Sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$.

La variation de la température influe sur la vitesse de corrosion ce qui nous mène à conclure que l'augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion et diminue par ailleurs l'efficacité inhibitrice.

L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs testés à T 25° et 35° montre que la meilleure efficacité inhibitrice est associée au $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ suivi par K_2HPO_4 et en troisième lieu Na_3PO_4 .

L'évaluation de l'Influence du pH sur la cinétique de l'inhibition de la corrosion montre que La valeur du pH de la solution joue un rôle important sur le comportement à la corrosion de l'acier, toutefois une diminution importante peut changer la nature de la solution.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption des inhibiteurs à base de phosphate testés est spontanée et de type physique et qu'ils s'adsorbent selon le modèle de Langmuir

Nous pouvons déduire à travers les résultats expérimentaux que les produits inhibiteurs :Phosphate de Sodium (Na_3PO_4) et Monofluorophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) participent à une adsorption physique tandis que celle de l'inhibiteur Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) peut être classée comme phisico-chimique et ceci par formation d'un film protecteur plus adhérent..

Comme perspectives d'étude :

- ✓ Le temps d'immersion peut s'étendre à des durées plus larges six mois et plus afin d'appréhender les mécanismes d'inhibition et tester l'évolution des efficacités à long terme.
- ✓ Les températures étudiées allaient atteindre 55° mais vu les conditions on s'est contenté juste de deux valeurs.

Conclusion Générale

- ✓ Les essais peuvent être menés sur des éprouvettes en béton armé afin de tester l'évolution des efficacités inhibitrices sur le matériau béton.
- ✓ Des mesures électrochimiques sont requises dans cette étude afin de compléter et confirmer les résultats obtenus par mesures gravimétriques.
- ✓ En outre, des essais de microscopie électronique à balayage sont à programmer pour les différentes durées d'immersion afin de suivre l'évolution du film protecteur en surface métallique.

Références Bibliographiques

A

[Abdel-Gaber et al, 2006] : A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, " Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media", Corrosion Science 48, (2006), 2765–2779.

[Abd El Rehim et al, 2010] : S.S. Abd El Rehima, S.M. Sayyah, M.M. El-Deeb, S.M. Kamal, R.E. Azooz, Poly(o-phenylenediamine) as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution, Materials Chemistry and Physics 123, (2010), 20–27.

[Abid, 2011] A.ABID, B.GUIRIDA, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9

[Allard et al, 1998] Allard, J.D., Herbst, R., Carroll, P.M., Simon, M.A. (1998). Mutational analysis of the SRC homology 2 domain protein-tyrosine phosphatase Corkscrew. J. Biol. Chem. 273(21): 13129--13135. (Export to RIS)

[Alonso et al, 1996] Alonso C., Andrade C., Argiz C., Malric B., Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, Cement and Concrete Research, 26(1996), 405-415.

[Amarni, 2012] L. Amarni., Durabilité des éléments en Béton Armé en milieu agressif Corrosion des Armatures, mémoire de magister, 2012, Tizi-Ouzou, Algerie.

[Andrade et al, 1992] Andrade C., Alonso C., Acha M., Malric B., Preliminary testing of Na₂PO₃F as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete, Cement and Concrete Research, 22 (1992), 869-881.

[Andrade et al, 2004] C. Andrade and C. Alonso with contributions from J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo and B. Elsener , Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method , Materials and Structures' / Matériaux et Constructions, Vol. 37, November 2004, pp 623-643

[Ashassi et al, 2008] : H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, "Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a "green" inhibitor", *Electrochimica Acta* 54,(2008), 162–167.

B

[Bagneux, 2002] Béton de fibre à ultra-hautes performances- Recommandations provisoires. Documentation scientifiques et techniques de l'association Française de Génie-Civil, AFGC, Bagneux, 152p, janv. 2002.

[Barroug, 1989] : Barroug A., "Propriétés de surface des apatites et adsorption de protéines", Thèse d'Etat, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve (1989).

[Beldjilali, 2006] Beldjilali F., Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄ 1M, Projet de fin d'étude en chimie et génie des procédés, (2006), Université de Tlemcen, Algérie.

[Belahssen, 2008] O.Belahssen., Comportement à la corrosion électrochimique de l'acier 32CrMoV13 nitruré par procédé plasma, mémoire de Magister, Université de Annaba,(2008).

[Beldjilali, 2006] : Beldjilali F., Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄ 1M, Projet de fin d'étude en chimie et génie des procédés, (2006), Université de Tlemcen, Algérie.

[Benali, 2004] Benali O., Larabi L., Traisme M., Gengembre L., Harek Y., Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄, *Applied surface science*, Ed. Elsevier, 253 (2004), 6130-6139.

[Bendou, 2009] S.BENDOU, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, 2009, p 33

[Bensoltane, 2005] Bensoltane S., Etude électrochimique d'acier de gazoduc API-5L X60 dans le milieu environnant et leur protection par polyphosphate, Mémoire de Magister, 2005, Université d'Oran, Algérie.

[Benzina et al, 2008] Benzina Mechmeche L., Dhouibi L., Ben Ouezdou M., Triki E., Zucchi F., Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based

corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens, *Cement and Concrete Composites*, 30 (2008), 167-173.

[Boffardi ,1993] BOFFARDI, B. (1993). The chemistry of Polyphosphates. *Materials performance* 32, 50-53.

[Bommersbach, 2005] : P .Bommersbach,"évolution des propriétés d'un film inhibiteur sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques» thèse de doctorat, école doctorale de l'INSA de Lyon (2005).

[Brett et al, 1994] BRETT M.A., GOMEZ A.R.I., MARTINS J.P.S. The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions. *Corrosion Science*, 1994, vol. 36, pp. 915-925.

[Browning, 1974] D.R. BROWNING ; Méthodes spectroscopiques d'analyse ; Masson & CIE; Paris (1974). 75.

[Büchler, 2005] Büchler M., Corrosion inhibitors for reinforced concrete, in *Corrosion reinforced concrete structures* by H. Böhni, Formerly Swiss Federal Institute of Technology, 190-214, 2005

C

[Cao, 1996] CAO C., Electrochemical techniques for interface inhibitor research, *corrosion science*, 38 (1996), 2037 – 2082.

[Chaussadent et al, 2006] Chaussadent T., Pujol V.N., Farcas F., Mabilie I., Fiaud C., Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006), 556 – 561.

[Chetouani et al, 2002] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45, 373 (2002). 2002, 0.

[Conant, 1974] J.B,Conant. , T. W. Richards, *Biographical Memoir*, 1974, National Academy of Sciences, Usa.

[Cornell, 2003] R.M, CORNELL, U. SCHERTMANN, *The Iron Oxides*, WILEY-VCH, Germany, 2003,p 664.

D

[Dhouibi et al, 2000] Dhouibi L, Triki E, Raharinaivo A, Trabanelli G, Zucchi F. Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete. Br Corros J 2000;35(2):145-149.

[Dhouibi et al, 2003] L. Dhouibi , E. Triki , M. Salta , P. Rodrigues ; Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite; Materials' and Structures / Materiaux et Constructions, 530, 2003.

[Djedid, 2012] T. Djedid., Etude de l'effet de la corrosion des armatures sur la durabilité des ouvrages en beton arme, mémoire de magister, 2012, Biskra, Algerie.

[Douche et al, 2005] Douche-Portanguen A., Prince W., Lutz T., Arliguie G., Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor. The sodium monofluorophosphate, in concrete, Cement and Concret Composites, 27 (2005), 679-687.

[Duprat et al, 1983] Duprat M., Bonnel A., Dabisi F., Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%, Journal of applied electrochemistry, Ed. Springer, 13 (1983), 317-323.

E

[Elbakouri, 2000] : H.Elbakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).

[Elhadi, 2009] S. Elhadi., Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide, mémoire de magister, Université de Constantine, (2009).

[Elsayed et al, 2007] El-Sayed M.S., Erasmus R.M., Comins J.D., Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, Journal of Colloid and Interface Science, 306 (2007), 96-104.

[Etteyeb, 2006] Etteyeb N., Sanchez M., Dhouibi L., Alonso M. C., Andrade C., Triki E., Corrosion protection of steel reinforcement by a pre-treatment phosphate

solutions. Assessment of passivity by electrochemical techniques. Corrosion Engineering Science and Technology, 41 (2006), 336-341.

[Etteyeb et al, 2007] Etteyeb N., Dhouibi L., Takenouti H., Alonso M. C, Triki E., Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄, Unité de Recherche Corrosion et protection métalliques, Electrochimica Acta, Ed. Elsevier, 52 (2007), 7506-7512.

F

[Farcas et al, 2002] Farcas F., Chaussadent T., Fiaud C., Mabilie I., Determination of the sodium monofluorophosphates in a hardened cement paste by ion chromatography, Analytica Chimica Acta, 472 (2002), 37-43.

[Fiaud, 1990] Fiaud Christian, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, Article / Réf : COR1005 v1

G

[Ghods, 2009] Ghods P ., Isgor O. B., Mcrae B., T. Millar, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, cement and concrete composites, Ed. Elsevier, 31 (2009), 2-11.

[Gomma, 1998] G.K. Gomma, Mat. Chem. Phys., 52, 200 (1998).

[Gorbunoff, 1984] : - Gorbunoff M.J., "The interaction of proteins with hydroxyapatite: Role of protein charge and structure", Anal. Biochem., 136(2), 425-432 (1984).

H

[Hamdaoui et al, 2000] Hamdaoui O., Ouchefoun M., Zerdaoui M, Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par le Kemazur 1620, Revue des sciences de l'eau, 13 (2000), 47-54.

[Helie, 2015] Hélie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne (2015)

[Hernandez et al, 1998] S. Hernandez, J. R. Vera, "A statistical approach for studying CO₂ corrosion inhibition of carbon steel, using electrochemical impedance spectroscopy", Corrosion 98, San Diego Ca, 28-27 mars,23, (1998).

[Hesse et al, 1997] : M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH ; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ; Masson ; Paris (1997). 37.

[Holm et al, 1991] HOLM. T. R., SCHOCY M. R. (1 99 1). Potential effects of polyphosphate products on lead solubility in plumbing systems. Jozrrrral of the Antericant Yater Works Associaflorr -8 3 , 76-82.

[Houst, 1984] Y.Houst ; carbonatation du béton et corrosion des armatures; cronique des matériauxnde construction, 15, 569, 1984.

[Hunkeler, 1994] F.HUNKELER, Grundlagen der korrosion und der potential messing baustahlbetonbauten, ASTRA Brücken unter halts for schung, Verein Schweizer Strassen fachleute(VSS) Zürich, 1994, Report No.510.

I

[Ivanov, 1986] E.S. Ivanov, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow (1986).

J

[Jaubert, 2004] : Jaubert L., Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, (2004), Lyon, France.

[Jiang et al, 2006] X.Jiang,Y.G.Zheng,D.R.Qu,W.Ke.,Corrosion Science 48 (2006) 3091–3108.

[Jiusu et al, 2014] Jiusu Li, Wenbo Zhang, Wenke Jia, Lubinda F Walubita and Guanlan Liu, Quantitative evaluation and enhancement of adhesion between bitumen and aggregates, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014, 6(6):1737-1742

K

[Karman et al, 1998] Karman F. H., Felhosi I., Kalman E., Cserny I., Kover L. The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. Electrochimica Acta, 1998, vol. 43, pp. 69-75.

[Kashyap, 2008] Kashyap A., Effects of water chemistry, temperature, gaseous cavitation et phosphate inhibitors on concrete corrosion, Master en Science, 2008, Virginia, USA.

[Khenadeki, 2013]. : Khenadeki A., Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, mémoire de magister en chimie, (2013), Université de Tlemcen, Algérie.

[Kinth, 2008] V.Q. Kinth Corrosion et protections des matériaux métalliques, callaque chimie. (2008).

[Kouache, 2011] : A. Kouache. , Ammonium quaternaire du plate format synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, thèse de doctorat, 2011, Blida, Algerie.

[Koudela et al, 1982] Koudela M., Sanchez J., Augustinsky J., On the nature surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions, Journal of Electrochemical society, 129 (1982), 1186-1192.

L

[Laamari et al, 2010] : Laamari R., Benzakour J., Berekhis F., Derja F., Villemin D., Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1M par l'acide hexa éthylène diamine tétra méthyle phosphonique, Les Technologies de Laboratoire, 5 (2010), 18-25.

[Landolt, 1993] LANDOLT D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, 553 p. ISBN 2-88074-245-5.

[Landot, 1997] D. Landot, (1997), Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques, France

[Larabi, 2004] Larabi L., Etude électrochimique du comportement du poly (4-vinlpyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide, Thèse de doctorat, 2004, Université de Tlemcen, Algerie.

[Lebrini, 2005] Lebrini M. , synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de doctorat, 2005, Lille, France.

[Leconte, 1981] : J.Leconte,"Tuyauterie:protectioncontrelacorrosion",Technique del'ingénieur, traitéGéniemécanique,A830,(1981).

[Lesueur, 2004] Pujol Lesueur V.N Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, thèse de Doctorat, 2004, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

[Lin et al. 1992] LW, C. F.. BENJAMIN, M. M. (1992). The effects of strongly complexing ligands on the adsorptive partitioning of metals ions. CVoter Resenrch 26, 397-407.

[Liu et al, 1998] : T. LIU, R.W. WEYER, Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures, Cement and Concrete Research, 1998, Vol. 28, p 365-379.

[Lorbeer et al, 1980] LORBEER P., LORENZ W.J. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. Electrochimica Acta, 1980, vol. 25, pp. 375-381.

[Lu et al, 2008] Z. L. Lu, Y. B. Qiu, X. P. Guo, "Effect of pH Value on the Adsorption Behavior and Inhibition Mechanism of Dodecylamine on Carbon Steel", Acta Phys. Chim. Sin, 24, (2008) 243-249.

M

[Mammoliti et al, 1996] : Mammoliti L. T., Brown L. C., Hausson C. M., Hope B. B., The Influence of surface finish of reinforcing steel and PH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions, Cement and Concrete Research, Ed. pergamon, 26 (1996), 545-550.

[Mansfeld et al, 1985] Mansfeld F., Kendy M.W , Lorenz W. J., Corrosion inhibition in neutral aerated media, Journal of electrochem. Coc, 132 (1985), 290-296.

[Mercier, 2000] C. Mercier , Étude de la gestion des depots de corrosion par les inhibiteurs à base de phosphates dans les conduites de distribution d'eau en fonte nue, thèse de doctorat, 2000, Montréal, Canada.

[Metha, 1986] Metha P.K., concrete structure, Propreties and Materials, Prentice Hall, New Jersey 1986, pp 449-550.

[Ming et al, 2005] Ming-Te Liang and Ji-Jie Lan “Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure “Cement and Concrete Research, Volume 35, Issue 3, March 2005, pp 540-550.

[Montella, 2000] C. Montella, J P. Diard, B. Le Gorrec, (2000), Etude de la cinétique électrochimique, Extrait d'exercices de cinétique électrochimique, première partie : Régime stationnaire, Edition Hermann, Grenoble, France.

[Moragues et al, 1987] : Moragues A., Macias A., Andrade C., Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I : comparative study of synthetic and extracted solutions, Cement and Convrete Research, 17 (1987), 173-82.

[Morris et al, 2003] Morris W., Vico A., Vazquez M., The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concerte, Journal of Applied Electrochemistry, 33 (2003), 1183-1189.

N

[Nahali, 2013] : H,Nahali. , Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na₃PO₄ contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion, thèse de doctorat, 2013, Lyon, France.

[Nebbar, 2010] M,Nebbar. , Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, mémoire de Magistère, 2010, Biskra, Algérie.

O

[Oly, 2011] M. Oly. , Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, thèse de doctorat, 2011, Toulouse, France.

P

[Papavinasam, 2006] S.Papavinasam¹,R.Revie¹,Wl.Friesenre viewofmodel stop redictinternalpitting corrosion of oiland gaz pipelines Natural Resources Canada2006

[Parker, 1988] M.Parker,E.G.Peattie Pipeline Corrosionand Cathodic Protection,Third Edition (1988)

[Pascale, 2005] B.Pascale , Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, thèse de doctorat, 2005, Lyon, France.

[Perrin, 2016] M. Perrin; Cours de microscopie électronique à balayage et microanalyse, ScanMAT - Synthèse, Caractérisation et Analyse de la Matière Université de Rennes 1, France.

[Pietro, 1996] Pietro Pedferri; "Cathodic protection and cathodic prevention" Construction and Building Materials, Volume 10, July 1996, pp 391-402.

[Popova et al, 2003] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci., 45, 33 (2003).

R

[Rakanta et al, 2013]: E. Rakanta , Th. Zafeiropoulou , G. Batis , Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor , Construction and Building Materials 44 (2013) 507–513.

[Rill et al., 2009]: Rill C., Kolar Z.I., Kickelbick G., Wolterbeek H.T., Peters J.A., "Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [160Tb]Terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED", Langmuir, 25(4), 2294-2301 (2009).

[Rompré et al, 1997] Romp. A., Prevost, M., Allard. D., Perron, S., Desautels, S. (1997). Corrosion interne des réseaux de distribution d'eau: diagnostic et intervention. ÉTAPE 1 : conception, installation et mise en route des réacteurs annulaires, des dispositifs de mesure de la corrosivité et mise au point des mesures d'analyses. École Polytechnique de Montréal. Laval.

[Rossiter et al, 1986] Rossiter W. B., Hamilton F. J., Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc, 1986, 904 p. ISBN: 0-471-08027-6 (vol. 2).

S

[Saadoune, 2010] S. Saadoune., Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bifonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, mémoire de magister, 2010, Sétif, Algérie.

[Sachram et al, 2004] B.Schramm, A.Dwars,A.Kuhllesrevêtementetlacorrosion Techniquecompact10 édition,décembre2004

[Saha et al, 1986] SAHA G., Kurmalh. N. (1986). The mechanism of corrosion inhibition by phosphatebased cooling system corrosion inhibitors. Corrosion 42, 23 3-235.

[Sahin et al, 2002]: M.Sahin, S.Bilgic, H.Yılmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», Applied Surface Science195, (2002).

[Sail et al, 2011] Sail L., Ghomari F., Bezzar A., Benali O., (2011) "Mass loss for assessment of the inhibitory efficiency of products to basis of phosphate", Publication Canadian Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering Vol. 2, No. 05, pp. 111-117

[Sail, 2013] L, Sail. , Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé, thèse de doctorat, 2013, Tlemcen, Algérie.

[Shamsad, 2003] Shamsad Ahmad, "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review", Cement and Concrete Composites, Volume 25, May-July 2003, pp 459-471.

[Saraswathya et al, 2007] V. Saraswathya , Ha-Won Song ; Improving the durability of concrete by using inhibitors ; Building and Environment. 42, (2007). 464–472.

[Simescu, 2008] Simescu F., Elaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Etude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin, Thèse de Doctorat, 2008, Lyon, France.

[Solenn, 2005] Solenn,REGUER.Thèse de doctorat.UniversitédeParis.(2005).

[Soylev et al, 2008] Soylev T.A , Richardson M.G , Corrosion inhibitors for steel in concrete. State-of-the-art report, Construction and Building Materials, 22 (2008), 609-622

T

[Talamge et al, 1987] Talamge J. M., Biemer T. A., Determination of potassium nitrate and sodium monofluorophosphate in the presence of phosphate and sulphate by high resolution ion chromatography, Journal of chromatography, A 410 (1987), 494-499.

[Touhami et al, 2000] : Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A., «Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives», Corrosion Science 42, (2000) , 929-940.

U

[Uhlig, 1983] H.H. UHLIG, Corrosion and corrosion control, New York: John Wiley and Sons, 1983.

V

[Vanthuyne et al, 2002] : Vanthuyne M., Maes A., "The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation", Sci. Total Envir., 290(1-3), 69-80 (2002).

[Vézina, 1997] Vézina D., Performance des inhibiteurs de corrosion, Direction des laboratoires et chaussées, Bulletin d'information technique, 2 (1997), p. 3.

W

[Wang et al, 1999] Wang P., Li S. F., Lee H. K., Simultaneous determination of monofluorophosphate and fluoride in toothpaste by capillary electrophoresis, Journal of chromatography, A 765 (1999), 353-359

[Weiss et al, 2002] :. Weiss W., Ranke W., "Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers", Prog Surface Sci., 70(1-3), 1-151 (2002).

X

[Xwrning et al, 2006] Xwrning LI., Tang L., Line LI., Guannan M.U., Synergistic inhibition between θ - Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid, Corrosion science, 48 (2006), 388 – 393

Z

[Zhang et al, 2009] : Q.B. Zhang, Y.X. Hua, "Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid", Electrochimica Acta 54, (2009),1881–1887.

[Zivica et al, 1997] V. Zivica, L. Kraj, L. Bagel, M. Vargova, Significance of the ambient temperature and the steel material in the process of concrete reinforcement corrosion, Construction and Building Materials, 1997, Vol. 11, p 99-10

Les Normes

[Iso, 1986] ISO (standard), 8044 : définition des termes relatifs à la corrosion (1986).

ASTM G 1-72 : Recommandations pratiques pour la préparation, nettoyage et évaluation de la corrosion des échantillons testés (1979).

Recommandations RILEM relatives au classement des niveaux de corrosion.

Rapport-Gratuit.com