

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	i
LISTE DES SYMBOLES	iv
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
Introduction générale.....	1

Chapitre I :Généralités sur la corrosiondes armatures

I-1Introduction	6
I-2Notions sur la corrosion	6
1-2-1Définition	6
1-2-2 Historique	7
I-3Moyens de protection contre la corrosion des armatures dans le béton	8
1-3-1La protection cathodique	8
1-3-2Protection par revêtements	10
1-3-3Protection par inhibiteurs	12
I-4Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton	13
1-4-1Définition des inhibiteurs de corrosion	13
1-4-2 Les types d'inhibiteurs de corrosion	14
1-4-3 Estimation de L'efficacité inhibitrice.....	17
1-5 Conclusion.....	<u>19</u>

Chapitre II :Méthodes de mesure de la corrosion

II-1 Introduction	21
II-2 Estimation de la corrosion par mesures non destructives	21
II-2-1 Introduction	21
II-2-2 Inspection visuelle	22
II-2-3Méthodes électrochimiques	23
II-2-4Méthodes à ondes élastiques	32
II-2-5Méthodes électromagnétiques	33
II-2-6Thermographie infrarouge	34

II-2-7 Méthodes de détection optique	35
II-3 Méthodes statiques (Gravimétrie)	36
II-3-1 Définition	36
II-3-2 Evaluation de la corrosion	37
II-4 Méthodes électrochimiques	38
II-4-1 Introduction	39
II-4-2 Définition de la méthode électrochimique	39
II-4-3 Mesures du potentiel à circuit ouvert	40
II-4-4 Mesures potentiostatiques	42
II-4-5 Mesures potentiodynamiques	43
II-4-6 Polarisation linéaire	43
II-4-7 Spectroscopie d'impédance électrochimique	44
II-5. Conclusion.....	47

Chapitre III : Mesures d'Analyse de surface

III-1 Introduction	49
III-2 Définition de l'analyse de surface	49
III-3 Mesures d'analyse de surface	49
III-3-1 Techniques d'analyse chimique	50
III-3-2 Techniques d'analyse physique	51
III-4 Synthèse bibliographique sur les techniques d'analyse de surface.....	57
III-5 Conclusion	63

Chapitre IV : Nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion

IV-1 Introduction	65
IV-2 Les mesures chromatographiques	66
IV-2-1 Définition	66
IV-2-2 Chromatographie à échange d'ions	67
IV-3 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	69
IV-3-1 Définition	69
IV-3-2 Principe	69
IV-3-3 Paramètres de base dérivés du DFT et leur application à la conception d'inhibition de la corrosion :.....	71

IV-3-4 Les résultats obtenus en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	72
IV-4 Méthode d'évolution d'hydrogène	75
IV-4-1 Définition	75
IV-4-2 Objectif de la méthode	76
IV-4-3 Méthode expérimentale	76
IV-4-4 Résultats obtenus en utilisant la méthode d'évolution d'hydrogène	77
IV-5 La simulation dynamique moléculaire (MDS)	76
IV-5-1 Définition	76
IV-5-2 principe de la méthode	77
IV-5-3 Résultats obtenus en utilisant la simulation dynamique moléculaire	78
IV-6 Conclusion	79
Conclusion Générale	81
Références Bibliographiques	85

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification
C	Carbone
C _{dl}	Capacité double couche
Cr	Chrome
D	Densité de l'acier
DFT	Théorie de la densité fonctionnelle
EA	Emission acoustique
E _{corr}	Potentiel de corrosion
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
E _{ocp}	Potentiel de circuit ouvert
EI	Pouvoir protecteur ou efficacité inhibitrice
GPR	Ground penetrating radar
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
IC	Chromatographie ionique
I _{corr}	Densité du courant de corrosion
I _{inhib}	Densité de courant en présence d'inhibiteurs
I ₀	Densité de courant en absence d'inhibiteurs
IRT	Thermographie infrarouge
MDS	Simulation dynamique moléculaire
MEB, SEM	Microscopie électronique à balayage
MET	Méthode d'extrapolation de Tafel
Ni	Nikel
OCP	potentiel à circuit ouvert
Re	Résistance électrique
R _Ω	Résistance ohmique

R_{ct}	Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur
R_{ct0}	Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur
R_p	Résistance de polarisation
S	Surface de l'acier
SEM	Microscopie électronique par balayage
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
STEM	Microscopie électronique en transmission par balayage
TEM	Microscopie électronique en transmission
V_{corr}	Vitesse de corrosion
V_0	Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteurs
V_{inh}	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteurs
$W, \Delta m$	La perte de masse
W_{max}	Fréquence angulaire caractéristique
XPS, ESCA	Spectroscopie photoélectronique par rayons X

Symboles Grecs

ρ_a	Résistivité apparente du béton
ΔI	Différence de courant appliqué
ΔE	Différence de potentiel
β_a	Constante de Tafel anodique.
β_c	Constante de Tafel cathodique
η_t	Potentiel polarisé de renforcement
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
θ	L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan
M	Dureté globale
Ω	Indice global d'électrophilicité
X	Electronégativité absolue
σ	Affinité électronique

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Principe de la protection cathodique des armatures dans le béton	09
Figure II. 1 : Organigramme de mesures non destructives	22
Figure II.2 : Mesure du potentiel à l'aide d'une roue à électrode.....	23
Figure II.3 : Mesure du potentiel à l'aide de barre électrode	23
Figure II.4 : Principe de la mesure du potentiel	24
Figure II.5 : Cartographies du potentiel dans différents milieux montrant l'importance de la mise en évidence de gradients de potentiel.....	25
Figure II.6 : Mesure du potentiel demi-cellule	26
Figure II.7 : Electrodes de référence pour mesurer le potentiel de corrosion	27
Figure II.8 : Exemple de matériel commercialisé pour la cartographie de la résistivité de type Wenner (IFSTTAR)	28
Figure II.9 : Schéma d'un système de mesure de la résistivité	28
Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un appareil de mesure de Rp.....	29
Figure II.11 : Dispositif Gecor 6.....	30
Figure II.12 : Dispositif de polarisation MS 4500.....	30
Figure II.13 : Schéma d'un système de mesure d'impulsion galvanostatique	31
Figure II.14 : Principede mesures du bruit électrochimique.....	31
Figure II.15 : Le principe de la vitesse d'impulsion ultrasonore, écho d'impact, et émission acoustique.....	33
Figure II.16 : Radar à pénétration de sol (GPR).....	33
Figure II.17 : Radar à pénétration de sol (GPR).....	35
Figure II.19 : Organigramme de la Méthode Gravimétrique	36
Figure II.20 : Matériel nécessaire pour les essais gravimétriques	37
Figure II.21 : Organigramme de la méthode électrochimique	39
Figure II.22 : Modèle d'unsystème de mesure électrochimique	40
Figure II.23: Schéma représentatif de la chaine électrochimique de mesure utilisé au laboratoire EOLE.	40
Figure II.24 : Résultats d'un test OCP sur des échantillons de titane montrant la stabilisation de la couche d'oxyde	41
Figure II.25 : Mesures du courant et potentiel en fonction du temps.....	42
Figure II.26 : Représentation des conditions électrochimiques sur une courbe courant-potentiel.....	44
Figure II.27 : Circuit équivalent de RANDLES	45
Figure II 28 : Circuit équivalent tenant compte un phénomène diffusionnel.....	45
Figure II.29 : Diagramme de Nyquist pour un système avec phénomène diffusionnel	46
Figure III.1 : Organigramme descriptif des mesures d'analyse de surface.....	49
Figure III.2 : Microscopie électronique à balayage MEB/ EDX (HitachiSU8220 Ultimate Cold Field)	51
Figure III. 3 : Schéma représentant les interactions électrons-matière dans la technique MEB.....	53
Figure III. 4 :Appareil de mesures STEM et TEM	53

Figure III. 5 : Exemple de microscope optique.....	54
Figure III. 6 :Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)	55
Figure III. 7 : Spectromètre infrarouge	56
Figure IV. 1 : Organigrammedenouvelles méthodesd'évaluation de la corrosion	65
Figure IV. 2 : Montage de la chromatographie d'échange ionique	66
Figure IV. 3 : Schéma du principe de séparation de la chromatographie échangeuse d'ions.....	68
Figure IV. 4 : Chromatogramme des anions de l'inhibiteur de corrosion.....	68
Figure IV. 5 : Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés.....	72
Figure IV. 6 : Orbitales moléculaires HOMO des inhibiteurs étudiés.....	73
Figure IV. 7 : Orbitales moléculaires LUMO des inhibiteurs étudiés.....	73
Figure IV. 8 : Distribution de la densité électronique totale des inhibiteurs étudiés	74
Figure IV.9 : Illustration schématique du montage pour la mesure du volume d'hydrogène dégagé	75
Figure IV. 10 : Variation du volume de H ₂ évolué en fonction du temps	76
Figure IV. 11 : La structure atomique de certains matériaux obtenue par MDS.....	77
Figure IV. 12 : Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe(100)	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Plages de valeurs des courants et taux de corrosion liés à la durabilité de l'armature en acier	38
Tableau IV.1 : Principaux groupements utilisés pour fabriquer des résines échangeurs d'anions	67
Tableau IV.2 : Principaux groupements utilisés pour fabriquer des résines échangeurs de cations.....	67
Tableau IV.3 : Paramètres de chimie quantique obtenus pour les inhibiteurs étudiés	72
Tableau IV.4 : Les énergies d'interaction "Einteraction" et de liaison "Ebinding" entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe (100)	78

Introduction générale

Introduction Générale

La durabilité des constructions en béton armé dépend essentiellement de la résistance de ces dernières à l'agressivité physique et chimique due au climat et à l'environnement qui existent dans les milieux où elles sont construites. Lorsqu'elles ne peuvent pas résister à ces agressions, des désordres dont le plus fréquent est la corrosion des armatures apparaissent dans le béton de ces structures, ce qui représente la cause principale de dégradation de ces ouvrages.

Le béton assure une protection physique et chimique aux armatures grâce à sa forte alcalinité. L'enrobage joue le rôle de barrière contre les agents agressifs acheminés par l'environnement. Plusieurs critères doivent être assurés afin de réaliser un béton de bonne qualité, nous citons : faible porosité, teneur en ciment adéquate, imperméabilité, épaisseur d'enrobage (3 cm dans les milieux non agressifs et 5 cm dans les milieux marins); ce sont des facteurs importants à la bonne tenue des armatures contre la corrosion.

La corrosion des armatures se développe principalement dans des conditions favorables lorsque la couche d'enrobage de béton qui protège la surface de l'armature est endommagée généralement par la carbonatation du béton et l'attaque des chlorures, suite au cumul des produits de corrosion qui vont par ailleurs faire éclater le béton d'enrobage.

Des études faites à travers le monde montrent que la corrosion des armatures est responsable de la dégradation de 75% des ouvrages en béton armé[1]. Ces dégradations induites par la corrosion des armatures nécessitent généralement une réparation appropriée, suivie d'un entretien. Il est rapporté que les coûts de réparation et d'entretien des structures corrodées dépassent plusieurs milliards de dollars par an[2].

Dans les structures en béton armé, la corrosion des armatures n'est pas visible sur la surface du béton pendant de nombreuses années, ce qui rend son évaluation difficile. Cette problématique a incité de nombreux chercheurs à trouver des solutions pour évaluer et prévenir le phénomène de corrosion. Ces dernières années, une grande attention a été accordée au développement de technologies pour augmenter la durée de vie des structures en béton armé.

Actuellement, il existe plusieurs méthodes pour évaluer la corrosion dans le but de maintenir la stabilité des bâtiments et leur donner une durée de vie plus longue, par l'augmentation de la capacité à résister à la corrosion des aciers (revêtements

organiques ou métalliques des armatures, inhibiteurs de corrosion, protection cathodique) et pour le béton, soit par empêchement de la pénétration d'éléments agressifs (revêtement du béton par des peintures spéciales), soit par amélioration de la qualité du béton (changement des parements, déchloruration, ré-alcalinisation) ou par l'utilisation d'un béton à haute performance.

Chaque méthode d'évaluation a une histoire et a traversé des étapes et subie des modifications nombreuses depuis sa découverte jusqu'à ce jour afin de développer et augmenter la capacité à lutter contre la corrosion. Les chercheurs qui ont développé ces méthodes ont modifié certains de ses critères tout en conservant son objectif principal afin d'augmenter l'efficacité et de faciliter la mise en œuvre en développant des outils performants ou en utilisant des biomatériaux, amis de l'environnement, économiques et qui n'entraînent aucun effet négatif sur le béton et l'acier.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif visé par notre étude qui traite des méthodes d'évaluation de la corrosion afin de nous permettre de comprendre l'utilisation de la méthode statique (gravimétrique) et la méthode électrochimique dans les ouvrages qui sont sujets au phénomène de la corrosion en génie civil. Vu l'évolution des moyens de prévention et de détection des défauts dans les ouvrages en béton armé, existe-il d'autres méthodes nouvelles qui peuvent nous donner des indications avancées sur l'amorçage de la corrosion et l'état des structures en service ? En appliquant les moyens de protection, dont le plus répandu est l'intégration des inhibiteurs de corrosion, comment identifier l'état du film adsorbé en surface ?

Nous allons à travers cette recherche essayer de présenter de nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion afin d'assurer la durabilité des ouvrages en béton armé, sujets à ce phénomène de corrosion.

Ce mémoire est scindé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 résume des notions générales sur la corrosion, les moyens de protection contre la corrosion des armatures dans le béton, citons : la protection cathodique et anodique, la protection par revêtements, la protection galvanique, et l'utilisation des inhibiteurs pour lutter contre le phénomène de la corrosion des armatures dans le béton.

Le chapitre 2 consiste à présenter les méthodes usuelles de mesure de la corrosion (méthode gravimétrique, méthode électrochimique).

Le chapitre 3 traite des mesures d'analyse de surface, basées sur l'étude et l'analyse de la morphologie de la surface du métal après l'introduction de produits protecteurs contre la corrosion et l'identification des dépôts en surface et leurs épaisseurs.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion qui présentent principalement la détection et la quantification des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface du métal ainsi que l'énergie libérée à travers ses molécules et leur interaction directe avec le métal.

Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives d'étude.

Chapitre I :

Généralités sur la corrosion

des armatures

I-1 Introduction :

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

La corrosion des armatures est la cause principale de dégradation des ouvrages par modification des propriétés mécaniques et physiques à cause des interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement (l'eau, l'atmosphère, le sol) immédiat qui contient des produits agressifs vis-à-vis du béton comme les sulfates contenus dans l'eau de mer ou l'eau des sanitaires, le dioxyde de carbone et les chlorures, ceci nous conduit à expliquer dans ce chapitre ce phénomène complexe et son mécanisme dans les ouvrages en béton armé.

Nous traiterons aussi, les différents moyens de protections contre le processus de la corrosion.

I-2 Notions sur la corrosion :

1-2-1 Définition :

Le terme corrosion trouve son origine dans le mot latin "corrodere" qui signifie « ronger ». La définition donnée par les dictionnaires traditionnels fait référence à la fois à l'action de corroder ; mais aussi au résultat de cette action.

La norme ISO 8044 (1999) «Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions» définit la corrosion comme étant une «interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de son système technique constitué par les deux facteurs»; tout en précisant que cette interaction est généralement de nature électrochimique [3].

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 choisie, la corrosion est une dégradation, elle est dite sèche, lorsque le métal est en contact direct avec l'air, elle apparait en outre dans les environnements humides.

La corrosion des armatures dans le béton ne peut se produire que lorsque certaines conditions physiques sont réunies (l'existence de condition qui tend à dissoudre localement le fer métallique afin de former des produits plus stables (oxydes, hydroxydes...)) [4].

1-2-2 Historique :

La corrosion est un phénomène électrochimique, ceci a été exprimé dans un article publié en 1819 par le chimiste français Louis Jacques Thénard.

En 1824, Humphry Davy a été le premier à proposer le principe de la protection cathodique lorsqu'il a commencé à utiliser le zinc pour contrôler la corrosion des coques des navires.

En 1830, alors que, le physicien suisse Auguste de la Rive a comparé la grande différence d'intensité d'action de l'acide sulfurique sur le zinc pur et le métal impur. Il attribue le fait que les attaques acides du zinc impur sont plus rapides que les variétés relativement pures, à l'effet électrique mis en place entre le zinc et les impuretés présentes.

Michael Faraday a mené des recherches entre 1834 et 1840 qui ont mis en évidence le lien essentiel entre l'action chimique et la génération de courants électriques, et fournit une base quantitative pour les observations des chercheurs ultérieurs basés sur ses lois d'action électrochimique.

Le point de vue électrochimique a été développé en Suède, en particulier dans le laboratoire de Svante Arrhenius à partir de 1901. Les travaux portaient principalement sur la corrosion des acides qui agissent sur les métaux éliminant l'hydrogène, et les résultats ont fourni des preuves solides que cette attaque était liée à la formation de cellules microscopiques, appelées «éléments locaux». Des opinions similaires ont été exprimées par Willis R. Whitney en 1903 et A.S. Cushman En 1907.

Les vues électrochimiques avancées par ces auteurs ont négligé, dans une certaine mesure, le rôle joué par l'oxygène. Les théories de la corrosion par les liquides neutres, qui reconnaissent la fonction de l'oxygène comme stimulateur cathodique, ont été fournies par Walker, Cederholm et Bent en 1907 aux États-Unis et William Tilden en 1908 en Angleterre. Des recherches ultérieures ont cependant indiqué que l'oxygène n'est pas absolument nécessaire pour l'attaque de l'eau sur le fer.

A. Thiel et Luckmann deux chercheurs allemands ont démontré en 1928 que l'eau au point d'ébullition, ou même un alcali dilué peut attaquer le fer avec libération d'hydrogène [5].

I-3 Moyens de protection contre la corrosion des armatures dans le béton :

Il existe plusieurs moyens de lutte contre la corrosion des armatures dans le béton, celles-ci se diversifient suivant le degré de dégradation, le milieu environnant et les conditions hygrométriques.

1-3-1 La protection cathodique :

a- Historique :

La protection cathodique (PC) est une technique efficace qui peut empêcher la corrosion dans les ouvrages de béton contaminés par les chlorures. Son efficacité a été démontrée dans des systèmes expérimentaux installés sur des ponts avec armature au début des années 1970. Les premiers systèmes de PC commercialement viables sont apparus sur le marché dans les années 1980 [6].

La première utilisation de la protection cathodique remonte à 1824, lorsque Sir Humphry Davy, de la British Navy, fixa des morceaux de fer à l'extérieur au-dessous de la ligne de flottaison sur le revêtement de cuivre de la coque d'un navire. Le fer se corrode plus facilement sous forme de rouille que le cuivre lorsqu'il est en contact avec la coque si bien que la vitesse de corrosion du cuivre s'en trouve considérablement réduite [6].

b- Principe de la protection cathodique:

Les armatures dans un béton sain sont protégées naturellement contre la corrosion grâce à son alcalinité. Cependant, cette passivation peut disparaître lorsque l'enrobage du béton subit des altérations, notamment d'origine chimique.

La protection cathodique des armatures permet de ralentir ou même d'arrêter cette corrosion, grâce à l'application d'une polarisation qui abaisse le potentiel des aciers jusqu'à atteindre une valeur dite potentiel de protection, qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable [7].

Cette polarisation est assurée à l'aide d'une anode placée sur le parement du béton durci ou parfois dans l'enrobage. Le courant de polarisation qui circule de l'anode vers l'armature, se situe entre 2 et 50 mA/m² de surface de l'armature.

Il existe deux techniques de protection cathodique :

- **Par courant imposé** : cette technique consiste en l'installation d'un poste de soutirage muni d'une source d'énergie, d'un déversoir en masse anodique composé d'anodes enfouies ou immergées, d'un câble de liaison et d'un coffret de mesure et accessoires de pose. Les métaux principalement utilisés sont l'acier, des alliages Fer/Silicium/Chrome, du Titane recouvert d'oxydes de métaux mixtes. Le courant sort des anodes (pôle + du redresseur) et entre dans l'ouvrage (pôle - du redresseur) pour abaisser son potentiel électrochimique (Fig.I.1 a).
- **Par anode sacrificielle (courant galvanique)** : l'anode, en alliage correctement sélectionné, est directement reliée à l'armature. Le potentiel de l'ouvrage

diminue alors que celui de l'anode augmente. L'ouvrage se trouve plus cathodique, donc se corrode moins vite que s'il était seul, et les anodes se corrodent beaucoup plus rapidement (Fig.I.1 b).

Ces anodes sont généralement en titane, en zinc, magnésium et aluminium.

Après leur mise en place, les anodes en titane sont enrobées de mortier (d'une épaisseur supérieure à 20 mm)[6].

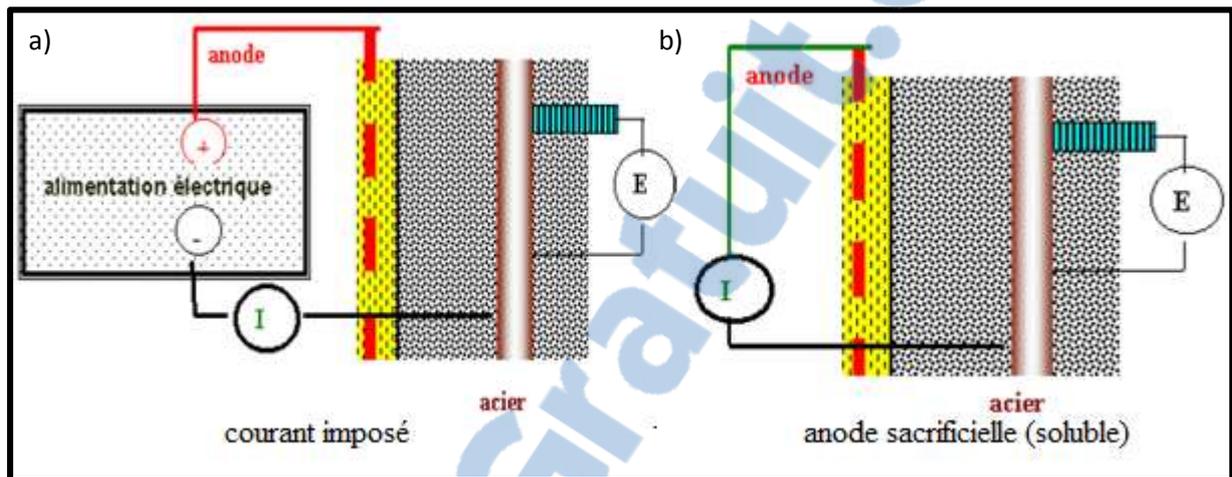


Figure I.1 : Principe de la protection cathodique des armatures dans le béton [8].

c-Inconvénients de la protection cathodique :

- **Par courant imposé :**

- Le coût d'installation et de maintenance demeurent élevés,
- Le système crée une corrosion par courant parasite sur la structure voisine[9].
- Installation accidentellement coupée,
- Défauts des anodes avec l'absence du suivi et d'entretien feront une cause principale de l'échec de cette installation [10].

- **Par anode sacrificielle (courant galvanique) :**

- Le courant est incontrôlable,
- La capacité de courant est limitée, en outre elle est basée sur la masse de l'anode,
- Ce procédé peut être inefficace dans des environnements à haute résistivité et la consommation de carburant est ainsi élevée.
- Le remplacement est important avant une révision programmée, surtout lorsque des courants continus errants sont présents, ce qui le rend nécessaire [9].

1-3-2 Protection par revêtements :

a- Protection des aciers par Galvanisation :

a-1) Définition : La galvanisation de l'acier est une technique utilisée depuis très longtemps pour lutter contre la corrosion atmosphérique. Elle est maintenant appliquée aux armatures du béton.

Le zinc étant un métal anodique par rapport à l'acier, il subit une attaque préférentielle et protège le fer, une protection supplémentaire peut être obtenue par les oxydes ou les sels formés. La galvanisation à chaud est en général utilisée pour une tenue à la corrosion de longue durée.

a-2) Historique : Les Romains couvraient les ustensiles en cuivre d'une fine couche d'étain fondu pour éviter sa corrosion. L'huile, le goudron, le brai, le plomb blanc et le plomb rouge ont été utilisés comme peinture protectrice pour les objets métalliques pendant de nombreux siècles. La galvanisation du fer en plaques, c'est-à-dire la couverture du fer par une mince couche de zinc fondu, a été inventée par H.W Craufurd en Angleterre en 1837 et en France par M. Sorel, chimiste. Actuellement, le procédé est largement utilisé pour l'acier.

L'ajout délibéré de certains éléments à l'acier pour obtenir des propriétés améliorées a commencé en 1819 lorsque Michael Faraday a étudié les propriétés des alliages de fer avec un grand nombre d'autres éléments, dont le nickel. Il s'est inspiré du fait que les météorites, qui ne rouillent pas, contenaient environ 8% de Ni [5].

Dès 1905, Albert Portevin avait remarqué que les aciers au chrome avec des teneurs en chrome supérieures à 10% étaient résistants à l'attaque par les réactifs courants. Il a réalisé une étude systématique de ces aciers à l'aide de nombreux supports qui l'a conduit à rendre utilisable l'acier inoxydable martensitique et à établir les conditions de traitement thermique.

Les aciers inoxydables ont été développés simultanément en Angleterre et en Allemagne en 1912-1914. Harry Brearly du "Brown Firth Research Laboratory" a découvert un acier résistant à l'acide contenant 13% de Cr et 0,3% de C et l'a appelé acier inoxydable. À la fois, B. Strauss et E. Maurer au laboratoire de développement de la recherche en Allemagne, ont montré que la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques ont été améliorées par l'ajout de jusqu'à 8% de Ni et par l'augmentation du chrome à 18 %. Ces aciers sont devenus connus sous le nom de V2A [5].

a-3) Principe de protection : Avant le traitement, le métal est dégraissé pour éliminer les matières grasses en surface et il est ensuite décapé pour éliminer les oxydes de surface (calamine). Ce décapage peut être effectué soit par voie humide (traitement à l'acide chlorhydrique), soit par voie mécanique (sablage ou grenailage).

L'acier est ensuite plongé dans un bain de zinc dont la température est comprise entre 440 et 460 °C ce qui entraîne la formation d'une couche d'alliage fer-zinc par liaison métallique à l'acier de base [1].

b-Revêtement de la surface du béton :

Les revêtements de la surface du béton par l'application de peinture sur les parements des ouvrages de génie civil ont en général pour principaux objectifs :

- D'améliorer l'esthétique de l'ouvrage par la mise en couleur ou la création de motifs décoratifs, en vue de lui donner un aspect particulier ou d'homogénéiser lorsque nécessaire, la teinte de ses parements,
- De contribuer à la protection du béton : la mise en place d'un système de peinture en couche mince, dans la mesure où il apporte une amélioration de l'imperméabilité du support peut permettre de ralentir la pénétration de l'humidité extérieure et d'améliorer ainsi la durabilité du béton.

Ainsi les ouvrages concernés sont essentiellement les tunnels, les murs de soutènement, les écrans antibruit et dans certains cas les ponts.

b-1 Les peintures :

Un système de peinture est constitué d'une succession de couches, qui ont chacune un rôle spécifique, en vue d'obtenir un revêtement final présentant les caractéristiques escomptées, ces couches sont réalisées suivant des normes précises assurant l'adhérence du système sur le support et la résistance de l'ensemble aux agressions extérieures.

La performance d'un système de peinture dépend de l'épaisseur de chaque couche et du respect des règles de l'art dans la finition.

b-2 Les lasures :

Les lasures représentent un système de coloration minérale, elles sont utilisées pour conserver ou mettre en valeur la texture superficielle d'un parement en béton.

b-3 Les revêtements minces :

Les revêtements minces sont généralement à base de résine, le respect des normes est exigé dans l'utilisation de ces produits.

b-4 Les revêtement d'imperméabilité :

Ce sont des systèmes multicouches appliqués à titre curatif, pour pallier aux désordres techniques de mise en œuvre. Une connaissance et étude préalable du support existant est nécessaire avant la réalisation de ces revêtements.

b-5 Enduits de façade :

Les enduits de façade sont à base de liants hydrauliques et ou de chaux aérienne. On distingue :

- Les enduits traditionnels, exécutés en trois couches distinctes,
- Les enduits monocouches prêts à l'emploi.

1-3-3 Protection par inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits qui ralentissent la corrosion des aciers dans le béton. Cette méthode a prouvé des efficacités remarquables contre la corrosion des armatures des structures en béton armé réalisées surtout dans des environnements agressifs. On développera plus dans ce contexte par rapport à l'évaluation de la corrosion.

a-Historique :

En poursuivant l'histoire de la naissance des inhibiteurs de corrosion et leur utilisation dans les métaux et alliages afin de minimiser l'effet de corrosion, on a trouvé que l'application du nitrite de sodium a été développée en 1958 dans l'Union Soviétique comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les produits de l'autoclave [12].

Au Japon et dans les États-Unis $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisé pendant plusieurs années. L'usage Japonais était principalement concentré sur l'emploi du sable de mer étendu dans le béton en 1970s. Le premier brevet a été accordé à une compagnie en 1977 pour application commerciale d'inhibiteur à base de nitrite ; à cause de sa toxicité, son utilisation a été limitée.

Les applications chimiques et organiques des inhibiteurs de corrosion ont été développées dans l'industrie du pétrole vers les années 1950 et appliquées à l'industrie du béton vers 1990. Parmi ces inhibiteurs organiques, on distingue les amines, les alkanolamines, les carboxylates, leurs sels avec acides organiques et inorganiques et mélanges émulsionnés des esters [12].

Les inhibiteurs pulvérisant et les inhibiteurs migrateurs sont des inhibiteurs de corrosion commercialisés (MCIs) qui ont été utilisés par imprégnation pour plusieurs années en vue de protéger l'acier et ses composants, en particulier à titre préventif. Une compagnie américaine a inauguré son application en 1980, les résultats ont montré qu'ils peuvent être efficaces pour diffuser à travers les pores du béton et protéger l'armature enfoncée dans le béton [11].

b-Principe de protection :

- Les inhibiteurs de corrosion ont révélé un intérêt croissant dans le temps, ils peuvent être considérés comme une technique prometteuse offrant une pratique facile avec des coûts réduits. Pour cette raison, plusieurs familles d'inhibiteurs sont utilisées dans divers domaines, ce qui nous intéresse c'est leur emploi dans le béton et le mode d'évaluation de la corrosion une fois ces inhibiteurs sont introduits,
- Un inhibiteur peut aussi ralentir la corrosion des armatures en ralentissant la pénétration des agents agressifs, tels que les chlorures. C'est le cas des inhibiteurs imprégnés en surface qui constituent un revêtement étanche.

1-4 Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton :

1-4-1 Définition des inhibiteurs de corrosion :

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 [4].

La National Association of Corrosion Engineers (NACE) définit les inhibiteurs comme :

“Une substance chimique qui diminue le taux de corrosion en présence dans un système decorrosion à concentration convenable, sans changer considérablement la concentration de tout autre agent de corrosion” [12].

Ses fonctions essentielles sont les suivantes :

- de pénétrer à travers la couche du 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'inhibiteur de corrosion migre dans les bétons et se fixe à la surface des aciers en formant un film protecteur tout en assurant un effet curatif ou préventif et prolonge la durée de vie des ouvrages en béton armé [13].

1-4-2 Les types d'inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés suivant divers critères :

a- Suivant leurs natures chimiques, on distingue :

a-1) Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises 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 [4,14].

À partir d'une molécule «mère» possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La fonction amine (-NH₂),
- La fonction thiol (-SH),
- La fonction alcool (-OH),
- la fonction carboxyle (-COOH) [15].

Parmi les inhibiteurs de corrosion organiques, on distingue les amines, les alkanolamines, leurs sels avec acides dérivés.

a-2) Les Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Bien que de nombreux inhibiteurs inorganiques, tels que les nitrites et les chromates, soient connus pour leur efficacité en milieu béton, nombreux soient les inconvénients qui limitent leur utilisation du fait de leur toxicité, de leurs mécanismes d'inhibition aux sites anodiques [16].

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...

a-3) Les Inhibiteurs verts :

Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenus des plantes : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de produits comme les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc. Ces inhibiteurs à base d'extraits de plantes ont un caractère non toxique [17].

Connus comme amis de la nature, en plus de leur disponibilité abondante, leur emploi est privilégié par rapport aux autres produits chimiques.

b- Selon le mécanisme d'action électrochimique :

Les mécanismes d'inhibition sont très divers, ils dépendent de la nature de l'inhibiteur [6,5]. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide) [20], on distingue :

b-1) 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 [4].

Le principe de la protection anodique consiste à maintenir stable l'état passif du matériau métallique en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles [18].

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres [19].

Parmi les inhibiteurs anodiques, on distingue les inhibiteurs anodiques oxydants, leur action ne dépend pas de la concentration en oxygène, exemple : chromates (CrO_4^{2-}), nitrites (NO_2^-); et les inhibiteurs anodiques non oxydants qui agissent conjointement

avec l'oxygène en catalysant l'oxydation de Fe_2^+ par l'oxygène, ou en améliorant l'imperméabilité physique de la couche déposée, exemple : phosphates (PO_4^{3-}) ; benzoates ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$) ; molybdates (MoO_4^{2-}) [19].

b-2) Les Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs du type cathodique empêchent l'oxygène de capter les électrons à la cathode de façon à déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Leurs modes d'action se font par précipitation à la surface de la cathode d'un sel ou d'un hydroxyde (OH^-) produit par la réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de la corrosion [4].

Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque. Ils sont donc moins efficaces que les inhibiteurs anodiques [21].

b-3) Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés dans certains cas comme inhibiteurs mixtes (anodiques et cathodiques).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [18].

c- Selon les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film) :

c-1) 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 des atomes et molécules se trouvant à proximité.

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

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

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes,
 - Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
 - Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyles ou amine.
- **La chimisorption:** contrairement à la première, elle 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 importante. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,..... (Tous ces atomes se distinguent des autres 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 [4].

c-2) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat:

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur.

Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés, et conduisent à la formation des réseaux homogènes et denses présentant du fait une faible porosité et une bonne stabilité [14].

1-4-3 Estimation de L'efficacité inhibitrice:

L'efficacité de l'inhibiteur est exprimée par une mesure de son pouvoir protecteur. En général, l'efficacité d'un inhibiteur augmente avec une augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Au fil des années, des méthodes avancées d'essais sur les inhibiteurs de corrosion, typiquement conçues pour reproduire les conditions les plus extrêmes d'un système, ont été utilisées pour améliorer les capacités d'inhibition de la corrosion.

Des inhibiteurs de corrosion nouveaux et de meilleure qualité ont été développés en raison de leurs performances comparables sur le terrain. L'incapacité de transférer la performance de l'inhibiteur du laboratoire au chantier reste un défi aujourd'hui. Cependant, la corrélation des performances au laboratoire et sur le terrain peut être possible une fois que les facteurs clés impliqués dans la chimie des inhibiteurs et la théorie de la corrosion sont pris en compte [22].

De ce fait, l'application des inhibiteurs de corrosion sur des structures réelles existantes a été aussi entamée ces dernières décennies que ce soit dans un cadre préventif ou réparateur des dégradations causées par la corrosion.

La valeur de l'efficacité inhibitrice dépend de la méthode d'évaluation utilisée [22].

a- La Méthode gravimétrique :

La méthode gravimétrique se base essentiellement sur les essais de perte de masse d'un échantillon placé dans un milieu donné, dans des conditions de température et d'humidité bien spécifiées et un temps d'essai déterminé.

Les étapes de calcul des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices du produit inhibiteur testé seront détaillées dans le chapitre suivant.

L'efficacité inhibitrice est exprimée par la formule suivante :

$$EI_G (\%) = \frac{V_0 - V_{inhib}}{V_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. (I.1)}$$

Ou, V_0 et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence de l'inhibiteur.

Avec :

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

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 [23].

b- La Méthode électrochimique :

b-1) Par la méthode de Polarisation linéaire :

Le taux de l'efficacité inhibitrice est tiré par l'estimation du courant de corrosion circulant dans le milieu électrolytique en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

$$EI(\%) = \frac{I_{0\ inhib} - I_{inhib}}{I_{0\ inhib}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (I.3)}$$

Ou I_{inhib} et $I_{0\ inhib}$ désignent respectivement les densités de courant de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur [24].

b-2) Par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE:

L'efficacité inhibitrice du produit protecteur est estimée à l'aide de l'extrapolation des diagrammes de Nyquist, la résistance de transfert de charge représente ainsi le paramètre clé qui permet la détermination de cette efficacité.

$$EI(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (I.4)}$$

Où R_{ct} et R_{ct0} représentent respectivement les résistances de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur [24].

1-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit des notions générales sur la corrosion, ainsi que les modes adaptés pour lutter contre ce phénomène. Les autres paramètres entrant dans l'estimation de la corrosion seront développés dans le chapitre suivant.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre II :

Méthodes de mesure de la corrosion

II-1 Introduction :

Dans ce chapitre, on va présenter les méthodes classiques ou bien usuelles de mesure de la corrosion qui sont la méthode gravimétrique (se basant sur la perte de masse d'un métal) et la méthode électrochimique (se basant sur les mesures des paramètres électriques d'un métal soumis à un milieu défini).

Les méthodes d'évaluation de la corrosion nous donnent une indication sur l'évolution des vitesses de corrosion et aussi le potentiel de corrosion au niveau du métal tout en s'inspirant des modes d'inhibition de ces vitesses afin de minimiser les dégâts dus à cette pathologie.

Nous avons introduit dans le chapitre précédent une vision générale sur ces méthodes, dans ce qui suit, nous allons détailler les étapes d'élaboration de ces mesures. On commencera d'abord par les mesures non destructives se réalisant sur des structures réelles pour la prévention contre la corrosion.

II-2 Estimation de la corrosion par mesures non destructives :

II-2-1 Introduction :

Les causes de dégradation du béton sont multiples, l'environnement agressif et l'âge avancé du béton peuvent avoir un effet néfaste sur la performance du béton. Les techniques non destructives permettent d'inspecter régulièrement la qualité du béton et de détecter les anomalies sans créer de dommages à la structure [25].

Récemment, diverses méthodes ont été mises en œuvre pour la surveillance de la corrosion dans les structures en béton armé.

L'organigramme présenté dans la figure II.1 montre les diverses méthodes non destructives utilisées dans le cadre de la détection de la corrosion. Elles sont classées en six catégories principales, comme suit:

- a) **Inspection visuelle,**
- b) **Méthodes électrochimiques :** Surveillance du potentiel de circuit ouvert (OCP), mesure de la résistivité, résistance de polarisation, méthode d'impulsion galvanostatique, bruit électrochimique,
- c) **Méthodes à ondes élastiques :** vitesse d'impulsion ultrasonique, émission acoustique et écho d'impact,
- d) **Méthodes électromagnétiques :** radar pénétrant le sol,
- e) **Thermographie infrarouge.**

f) Méthodes de détection optique :réseau de Bragg.

L'inspection visuelle,le potentiel à circuit ouvert 'OCP', la résistance de polarisation et d'autres méthodes électrochimiques sont plus couramment utilisées pour la surveillance de la corrosion dans les structures en béton armé [2].

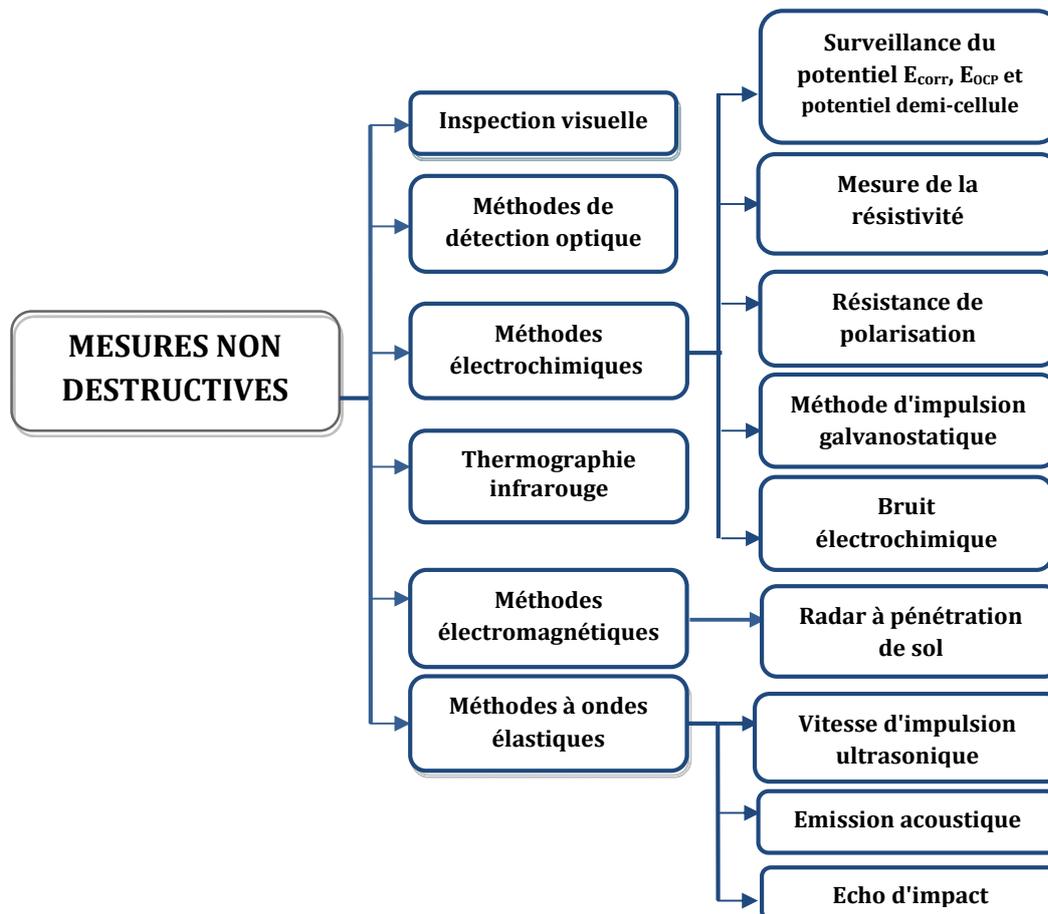


Figure II: Organigramme des mesures non destructives.

II.2.2 Inspection visuelle :

L'inspection visuelle est une méthode d'inspection régulière pour évaluer les dommages causés par la corrosion à la surface des structures en béton.

L'apparition de la zone corrodée fournit souvent des informations précieuses sur la cause et l'étendue de la corrosion. Cependant, la méthode dépend beaucoup de l'expérience de l'inspecteur. De plus, l'inspection visuelle est limitée dans son efficacité à détecter les discontinuités de surface dues à la corrosion de l'acier et la corrosion invisible est difficile à repérer [2].

II.2.3 Méthodes électrochimiques :

a) Mesure du potentiel de corrosion :

La façon la plus précise pour déterminer l'état de corrosion des armatures dans une structure en béton armé (ex. dalles d'un stationnement) est de prélever un échantillon d'armature de la structure et de l'analyser visuellement, et de mesurer son diamètre pour évaluer la sévérité de la corrosion. Malheureusement, cette information est ponctuelle et ne représente pas l'état de corrosion des armatures dans toute la structure.

Par contre, l'essai de potentiel de corrosion permet d'ausculter de grandes superficies de béton armé mais donne une information sur l'état probable de l'activité de corrosion des armatures [26].



Figure II.2 : Mesure du potentiel à l'aide d'une roue à électrode [27].



Figure II.3 : Mesure du potentiel à l'aide de barre électrode [28].

L'avantage d'utiliser une roue à électrode augmente significativement la vitesse de prise de mesure et facilitera également la prise de mesure dans l'optique d'une automatisation.

Les mesures de potentiel sont surtout utilisées :

- en phase de diagnostic : elles permettent alors de localiser les prélèvements ou les tests complémentaires, la détection d'un phénomène, avant qu'un désordre ne soit visible en surface (mesures préventives) [29],
- pendant les opérations de réparation pour localiser les zones à réparer.

Elles ne s'appliquent pas :

- aux éléments enterrés ou immergés, à moins d'adapter la méthodologie adéquate à ces cas particuliers,
- au béton revêtu d'un produit électriquement isolant : celui-ci devra être retiré au droit des points de mesure,
- aux armatures actives du béton précontraint, car la présence de la gaine en matière plastique ou métallique, ne permet pas de récupérer le signal correspondant aux câbles. Dans le cas de fils adhérents, par contre, la méthode est applicable [30].

Il est important de souligner que ces mesures ne permettent pas de déterminer la position des armatures ni leur vitesse de corrosion.

La figure II.4 présente le principe de la méthode. Une armature est mise à nu et connectée à une borne d'un millivoltmètre, l'autre borne étant reliée à une électrode de référence placée sur le parement.

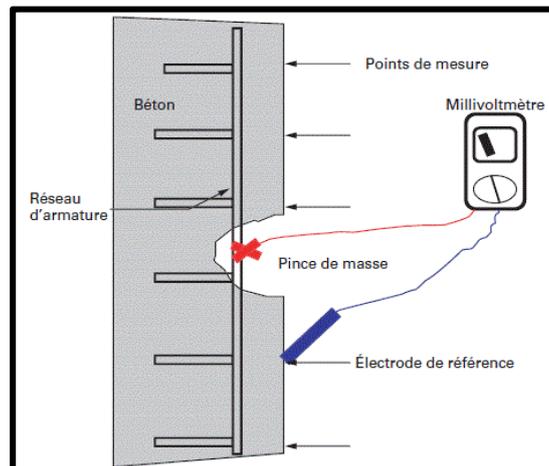


Figure II.4 :Principe de la mesure du potentiel [29].

❖ **Surveillance du potentiel à circuit ouvert (OCP) :**

Plusieurs techniques électrochimiques permettent le suivi de la corrosion des armatures dans le béton dont les mesures du potentiel à circuit ouvert. Cette

technique non destructive consiste à mesurer le potentiel de corrosion de l'acier par rapport à une électrode de référence.

Les résultats peuvent se présenter sous la forme d'une cartographie de potentiels (Fig.II.5), mesurées selon la norme ASTM C876.

Il s'agit de la technique électrochimique la plus généralement employée pour diagnostiquer le risque de corrosion des structures en béton armé. La cartographie de potentiel permet de visualiser les zones équipotentielles et de mettre en évidence les gradients de potentiel qui peuvent fournir des informations sur la probabilité d'une corrosion active mais ne peuvent pas refléter la vitesse de corrosion [31].

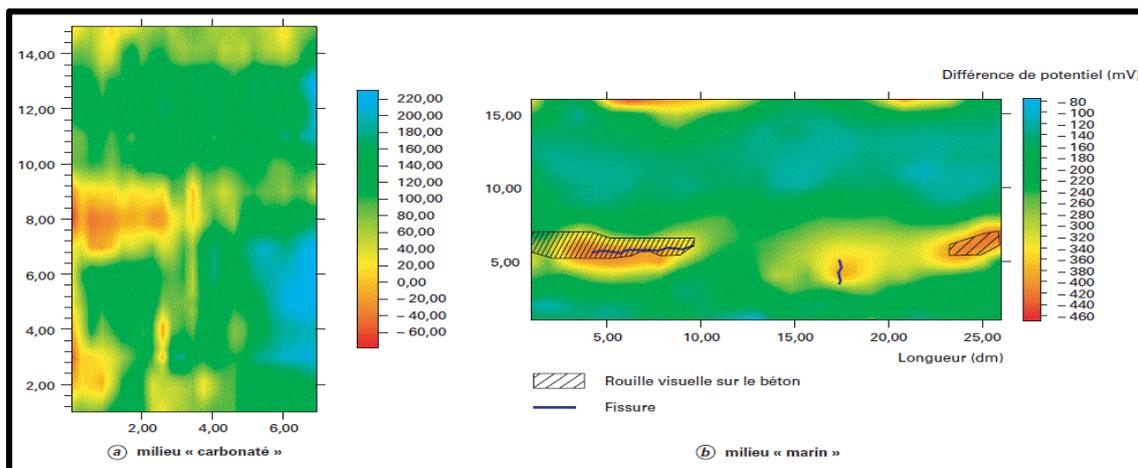


Figure II.5: Cartographies du potentiel dans différents milieux montrant l'importance de la mise en évidence de gradients de potentiel [29].

❖ *Potentiel demi-cellule :*

Le test de potentiel de demi-cellule est la seule technique de surveillance de la corrosion normalisée dans la norme ASTM C876 - 15 : Méthode de test standard pour les potentiels de corrosion de l'acier d'armature non revêtu dans le béton.

Il est utilisé pour déterminer la probabilité de corrosion dans les barres d'armature dans les structures en béton armé.

Le schéma de la figure II.6 représente une cellule où chaque côté est appelé une demi-cellule. Chaque demi-cellule est représentée par une électrode dans une solution (électrolyte) et les deux demi-cellules sont connectées ensemble. Étant donné que l'une des électrodes a une tendance plus élevée à se corroder que l'autre, cette électrode (anode) s'oxydera et à son tour donnera des électrons.

Pour maintenir le système en équilibre et équilibrer les charges dans les électrolytes, il y aura un échange d'ions. Le voltmètre mesurera la différence de potentiel (tension) entre les deux électrodes, ce qui indique la vitesse de dissolution de l'anode.

Pour appliquer ce concept au béton et interpréter les résultats du potentiel de corrosion, une électrode de référence avec un potentiel connu est nécessaire en la plaçant sur la surface du béton.

En règle générale, pour les applications en béton armé, une électrode de cuivre / sulfate de cuivre (Cu/CuSO_4) ou une électrode d'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) est utilisée comme référence de demi-cellule. Cette électrode de référence est connectée à l'autre demi-cellule représentée par la barre d'armature intégrée (figure II.6b) [32].

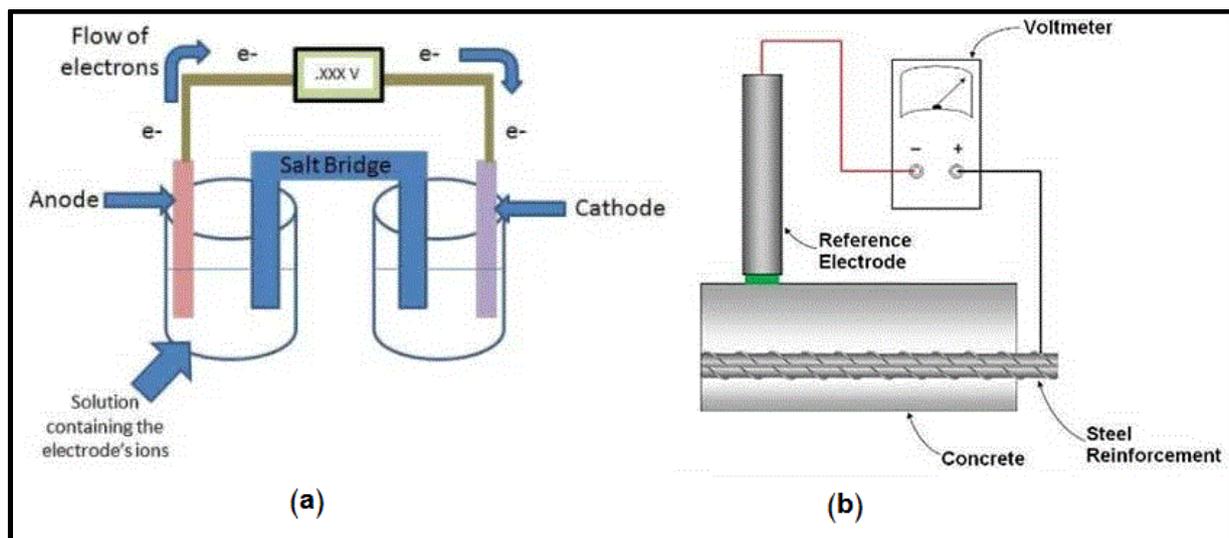


Figure II.6 : Mesure du potentiel demi-cellule [32].

❖ **Configurations d'électrodes de référence pour mesurer le potentiel de corrosion :**

La détection des points où commence la corrosion active implique la mesure des valeurs négatives localisées du potentiel demi-cellule (c'est-à-dire du potentiel de corrosion).

Le système de roue est suffisamment rapide pour mesurer le potentiel électrique en continu le long de ses trajets linéaires, garantissant que la valeur mesurée la plus négative sera toujours reconnue et stockée avec son emplacement associé (Figure II.7)[33].

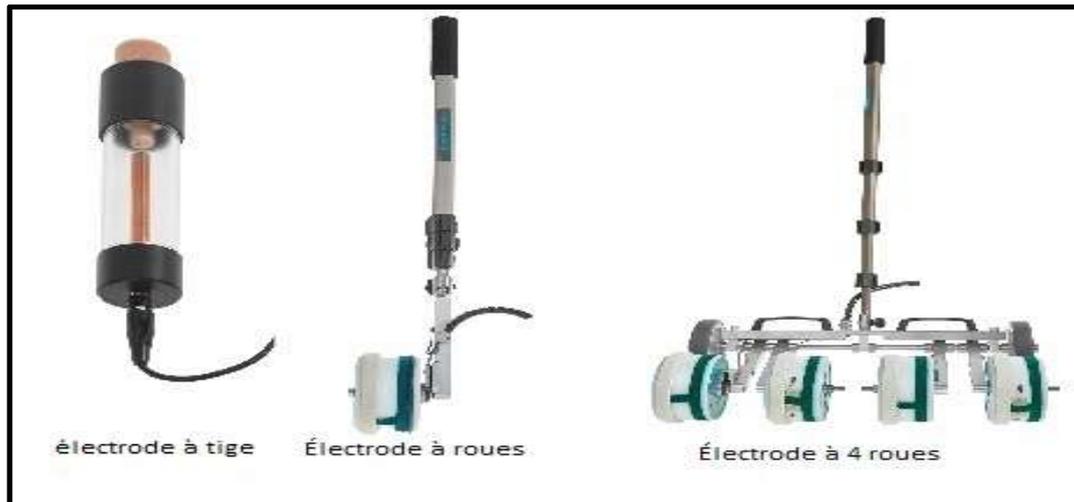


Figure II.7 : Electrodes de référence pour mesurer le potentiel de corrosion [33].

b) Mesure de la résistivité :

L'objectif de cette technique est de mesurer la résistivité apparente du béton de surface. Les mesures de résistivité électrique sont effectuées à l'aide d'un contrôleur de terre Megger DET4 et d'un dispositif de quatre électrodes (Figure II.8) formant un carré adaptés aux investigations sur site.

Le quadripôle est composé de deux électrodes situées sur un côté du carré, permettant l'injection de courant dans le béton, et de deux électrodes situées sur le côté opposé du carré, servant à la mesure de la différence de potentiel.

Les résultats sont calculés par l'équation 1 en termes de résistivité apparente.

$$\rho_a = \frac{2\pi a R}{2 - \sqrt{2}} \quad \text{Eq.(II.1)}$$

Avec " ρ_a " en ($\Omega \cdot m$) est la résistivité apparente du béton, " R " en (Ω) est la résistance électrique mesurée, " a " est l'écartement entre électrodes [34].



Figure II.8: Exemple de matériel commercialisé pour la cartographie de la résistivité de type Wenner (IFSTTAR) [35].

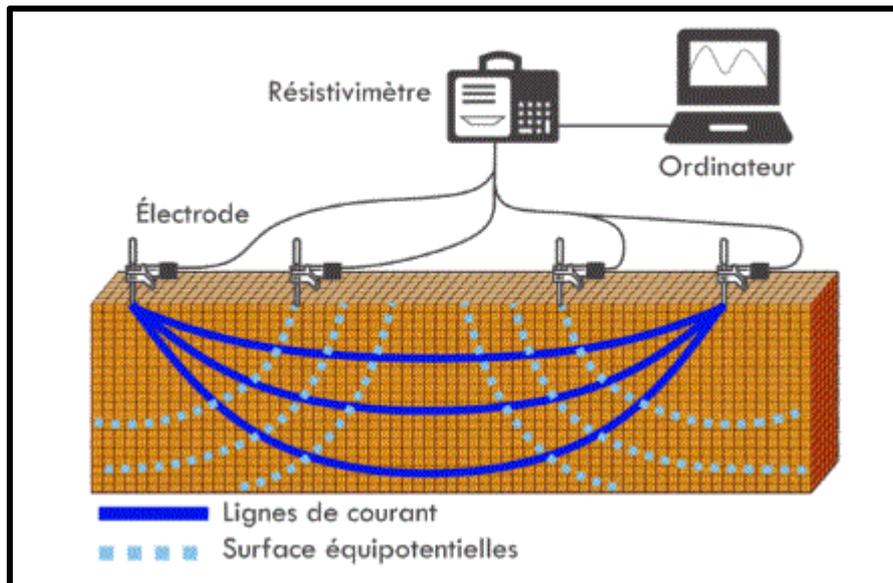


Figure II.9:Schéma d'un système de mesure de la résistivité [36].

c) Mesure de la résistance de polarisation :

La mesure de la résistance de polarisation est effectuée à l'aide d'une électrode auxiliaire en surface de l'éprouvette connectée au réseau d'armatures (Figure II.10). Il y a plusieurs hypothèses afin de déterminer cette grandeur : la surface de l'acier doit être électrochimiquement homogène et l'injection de courant doit être faible afin de se situer dans un domaine linéaire de polarisation. Ce domaine correspond au domaine d'activation.

Selon Stern and Geary (Stern and Geary, 1957), il est alors possible de déterminer à l'aide de la pente l'inverse de la résistance de polarisation :

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = (R_p)^{-1} \text{Eq. (II.2)}$$

ΔI : Courant appliqué (mA)

ΔE : réponse potentielle (mV)

C'est à partir de cette résistance de polarisation, ainsi que de l'évaluation de la constante de Stern and Geary, qu'il est possible d'obtenir le courant de corrosion.

Connaissant la surface polarisée, on obtient alors la densité de corrosion appliquée sur la zone concernée en émettant l'hypothèse que cette surface est uniformément polarisée [37].

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \text{Eq. (II.3)}$$

$$\text{Avec : } B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\ln(10) \cdot (\beta_a + \beta_c)} \text{Eq. (II.4)}$$

I_{corr} : intensité de la corrosion (mA/cm^2)

R_p : résistance de polarisation ($\text{k}\Omega$)

B : valeur de 13 à 52 mV dans la plupart des métaux

β_a : constante de Tafel anodique.

β_c : constante de Tafel cathodique

La technique de polarisation linéaire a été largement utilisée dans les travaux de laboratoire pour la détermination de la vitesse de corrosion, mais certaines modifications sont nécessaires pour son application aux structures sur le terrain [38].

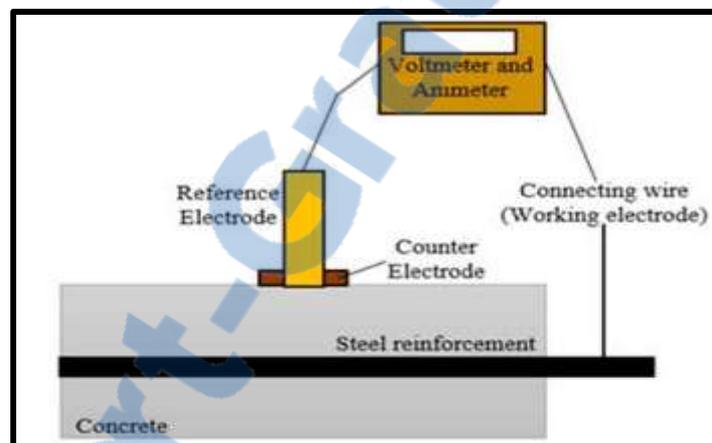


Figure II.10: Principe de fonctionnement d'un appareil de mesure de R_p [2].

Une difficulté de la technique de polarisation linéaire est la nécessité de déterminer la zone de l'acier polarisé sans laquelle une détermination précise de la corrosion ne peut pas être obtenue. Ce problème est évité en utilisant une électrode annulaire supplémentaire placée autour de l'électrode centrale. De cette façon, l'application du signal est limitée dans la zone d'armature connue.

Sur la base de ce principe, des dispositifs in situ sont développés. «Gecor 6» (Figure II.11) se compose du débitmètre qui contrôle automatiquement le système et de deux capteurs. Le capteur A est destiné aux mesures du taux de corrosion et des demi-cellules et le capteur B correspond aux mesures de résistivité, de température et d'humidité relative du béton. Un autre appareil est le moniteur de résistance à la polarisation MS 4500 pour une détermination précise de la résistance à la polarisation même dans des environnements en béton à haute résistance (Figure II.12) [38].



Figure II.11: Dispositif Gecor 6 [38].



Figure II.12: Dispositif de polarisation MS 4500 [38].

g) Méthode d'impulsion galvanostatique :

Cette technique implique généralement l'impression d'une impulsion de courant anodique de faible amplitude à court terme, à appliquer galvanostatiquement sur l'armature en acier à partir de la contre-électrode externe sur la surface du béton.

Le courant anodique est généralement compris entre 5 et 100 μA et la durée d'impulsion typique se situe entre 5 et 30 s. L'armature en acier est polarisée anodiquement et il y'a un changement résultant dans le potentiel électrochimique.

Le potentiel est enregistré par une électrode de référence (généralement au centre de la contre-électrode) en fonction de la réponse de polarisation (Figure II.13).

Lorsque le courant constant I_{app} est appliqué au système, le potentiel polarisé de renforcement (η_t), à un instant donné t peut être exprimé comme:

$$\eta_t = I_{\text{app}} [R_{\text{ct}} [1 - \exp(-t / R_{\text{ct}} \times C_{\text{dl}})] + R_{\Omega}] \text{Eq. (II.5)}$$

Où R_{ct} est la résistance de polarisation, C_{dl} est la capacité double couche et R_{Ω} est la résistance ohmique.

Les résultats GPM sont beaucoup plus proches de la vitesse de corrosion produite par la méthode gravimétrique que ceux produits par la résistance de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la méthode d'extrapolation de Tafel (MET) [2].

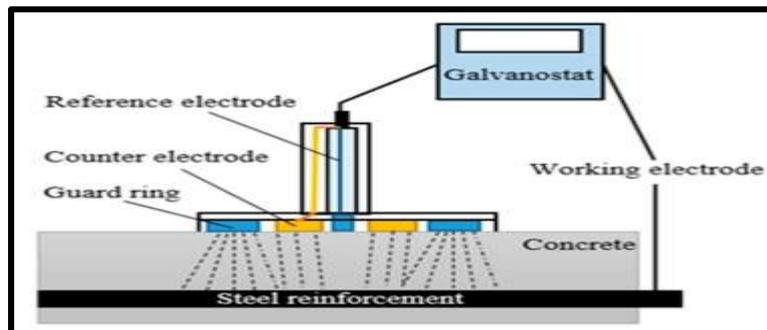


Figure II.13: Schéma d'un système de mesure d'impulsion galvanostatique [2].

h) Bruit électrochimique :

Le bruit électrochimique est une technique non destructive pour la surveillance de la corrosion en ligne en temps réel qui ne nécessite aucune perturbation externe pour décoder des informations utiles sur la nature et le taux de corrosion générale et localisée des surfaces se corrodant naturellement. Le bruit potentiel électrochimique est mesuré entre une électrode de travail ou une paire d'électrodes de travail et une électrode de référence (Figure II.14).

Il peut être appliqué pour l'identification et la distinction de divers types de corrosion, la surveillance de la propagation des fissures par corrosion sous contrainte, l'évaluation des inhibiteurs de corrosion, l'évaluation des revêtements, la surveillance de la corrosion induite microbiologiquement [39].

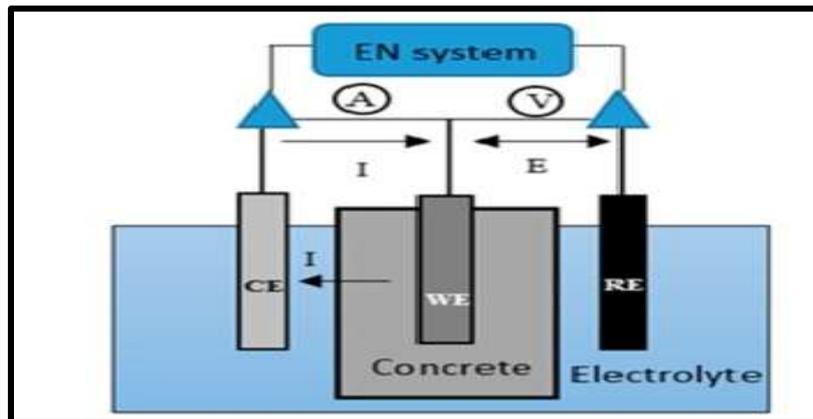


Figure II.14: Principe de mesure du bruit électrochimique [2].

II.2.4 Méthodes à ondes élastiques :

Les méthodes par ondes élastiques sont essentielles lors de l'estimation des propriétés mécaniques et de la caractérisation inhomogène due à la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé.

Il existe trois principales méthodes basées sur les vagues pour la surveillance de la corrosion dans les structures en béton armé, à savoir, la vitesse d'impulsion ultrasonore, l'écho d'impact et l'émission acoustique [2].

a) Vitesse d'impulsion ultrasonique :

Le principe de la méthode de vitesse d'impulsion ultrasonique est illustré dans figure II.15 a. Les ondes ultrasonores peuvent se propager sur une longue distance le long de l'armature en acier et se sont révélées sensibles aux conditions d'interface entre l'armature en acier et le béton. La fissuration due à la corrosion de l'acier entraîne une atténuation des vagues et une diminution de vitesse d'impulsion ultrasonique [2].

b) L'écho d'impact :

La méthode des ondes de contrainte (écho d'impact), est utilisée pour détecter la corrosion dans les éléments structuraux en utilisant un impact mécanique, puis pour surveiller le déplacement, détecté par des capteurs placés sur la surface du béton.

L'impulsion est reflétée par l'arrivée de réflexions de l'impulsion de la fissure et d'autres défauts internes à l'étude, comme indiqué dans Figure II.15 b.

Dans une première étude menée par Liang et Su [40] il y a plus de dix ans, la méthode d'écho d'impact a certainement été en mesure de détecter le développement de microfissures dues à la corrosion dans des blocs en béton armé.

Dans une autre étude, Samarkova *et al.* [41] ont indiqué que les fréquences dominantes du signal de réponse sont les principaux critères utilisés pour détecter l'apparition et la position de la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé [2].

c) L'émission acoustique :

L'émission acoustique (EA) est considérée comme une bonne méthode complémentaire à la vitesse d'impulsion ultrasonique et écho d'impact. La technique EA est une méthode de mesure non destructive unique, non invasive et passive. EA est une classe de phénomènes par lesquels les ondes élastiques transitoires (plage de fréquences ultrasonores) provenant d'une source localisée dans un matériau et la conversion des ondes en signaux électriques via des capteurs piézoélectriques couplés (figure II.15c).

La technique d'émission acoustique est souvent capable de détecter la corrosion aux premiers stades, de sorte qu'un avertissement précoce peut être donné pour permettre des travaux de réparation avant que l'élément structurel en béton armé ne soit gravement endommagé et que la fonctionnalité ne soit perdue en raison de la corrosion de l'acier [2].

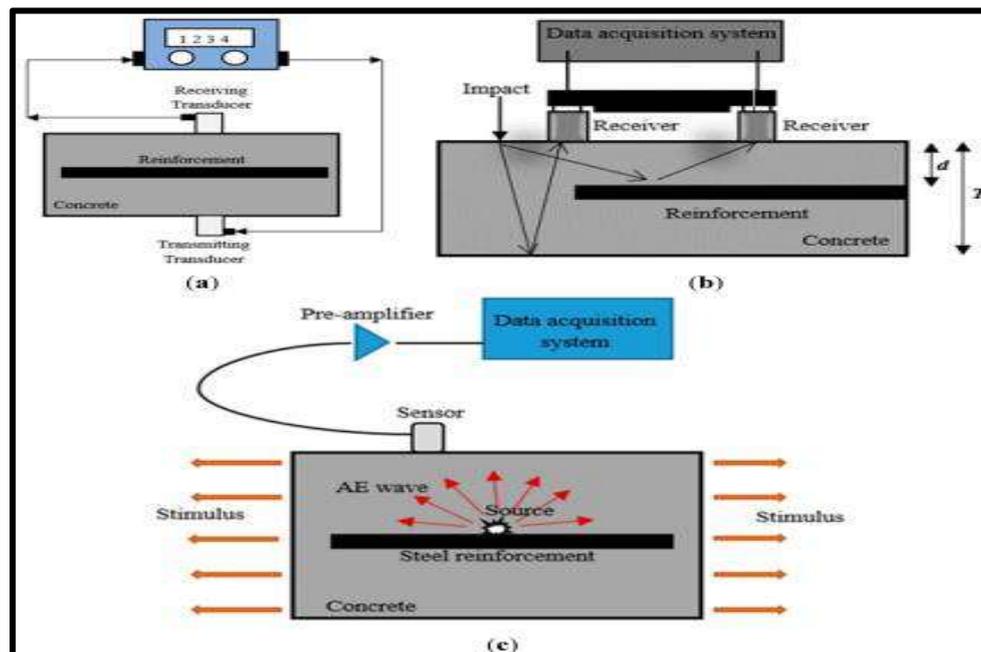


Figure II.15: Le principe de: (a) la vitesse d'impulsion ultrasonore; (b) écho d'impact; et (c) émission acoustique [2].

II.2.5 Méthodes électromagnétiques :

Une autre méthode non destructive de surveillance de la corrosion est le radar à pénétration de sol (GPR) (Figure II.16), qui est basé sur la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure en béton armé.



Figure II.16: Radar à pénétration de sol (GPR) [42].

Malgré sa capacité, GPR ne présente qu'une évaluation qualitative des dommages dus à la corrosion. Figure II.18, montre une image 3D des données GPR dans une dalle en béton armé avec quatre degrés de corrosion différents (c.-à-d. aucune corrosion, faible corrosion, corrosion moyenne et forte corrosion de gauche à droite) [2].

II.2.6 Thermographie infrarouge :

En tant que méthode d'inspection sous la surface, la thermographie infrarouge (IRT) s'est avérée capable de détecter la corrosion dans les structures en béton armé. La méthode est basée sur les perturbations résultantes des caractéristiques de transfert de chaleur des matériaux en béton.

Les fissures, la réaction des agrégats alcalins, la corrosion et d'autres formes de détérioration peuvent provoquer une distribution anormale de la température.

Avec l'avènement des nouvelles générations de caméras IR, l'IRT devient une technique plus précise, fiable et rentable pour la surveillance de la corrosion dans les structures en béton armé. Cependant, comme la méthode GPR, l'interprétation de l'IRT est également qualitative, c'est-à-dire qu'un degré plus élevé de corrosion de l'acier entraîne une distribution thermique plus forte sur la surface du béton, qui présenterait des vitesses de chauffage plus rapides, et donc augmenter la température des matériaux en béton.

Figure II.18 montre une image IRT de la distribution de température d'un degré de corrosion de 10% du cylindre en béton [2].



Figure II.17: Caméra infrarouge [43].

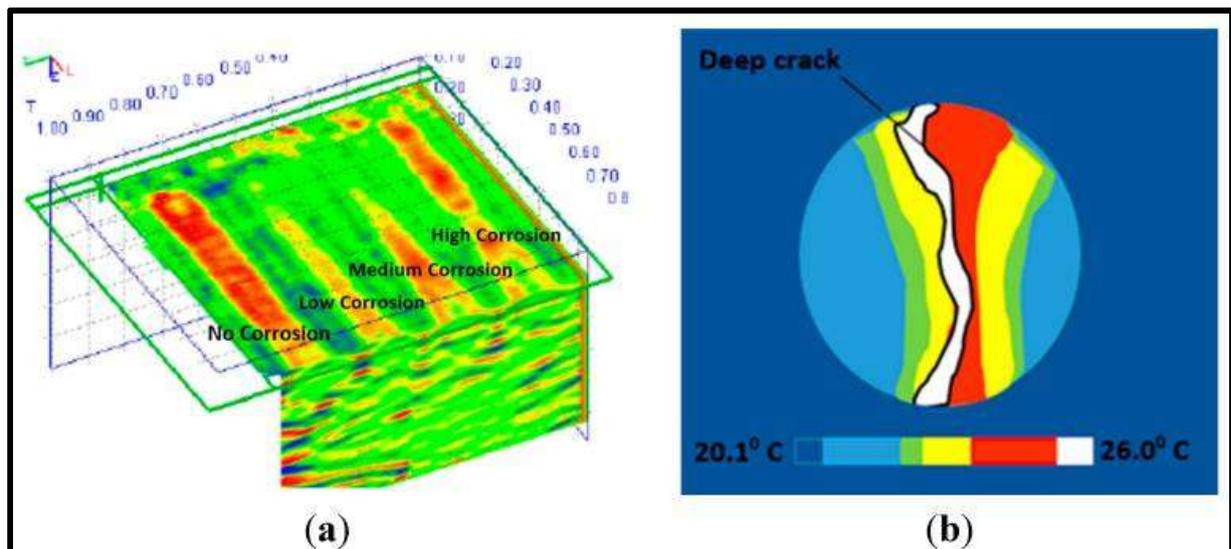


Figure II.18: (a) Image 3D du GPR d'une dalle de béton avec différents niveaux de corrosion de l'acier, unité (m) et (b) Image IRT de la surface en béton du cylindre, unité ($^{\circ}\text{C}$) [2].

II.2.7 Méthodes de détection optique :

La technologie de détection optique des méthodes non destructives est aussi appliquée ; lors de la corrosion, la formation de produits de corrosion moins denses que l'acier augmente le volume et le diamètre des barres. L'ampleur de la corrosion est évaluée quantitativement par le changement de la longueur d'onde.

Cette méthode ne peut effectuer qu'une inspection localisée de la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé [2].

II-3 Méthodes statiques (Gravimétrie) :

II.3.1 Définition :

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des aciers, les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse, sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé [44].

Les mesures gravimétriques sont connues comme moyens de mesure de la corrosion, aucune indication sur les premières recherches par perte de masse n'a été signalée dans la littérature, Muralidharan et al. [6] ont étudié l'effet de quelques produits inhibiteurs à travers cette approche. Elles présentent l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important (une polisseuse, un bain thermostat, balance de haute précision, un séchoir électrique, des béchers, pH mètre) mais ne permettent pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [24, 45].

L'organigramme présenté dans Figure II.19 donne les différentes étapes suivies dans la réalisation des mesures gravimétriques.

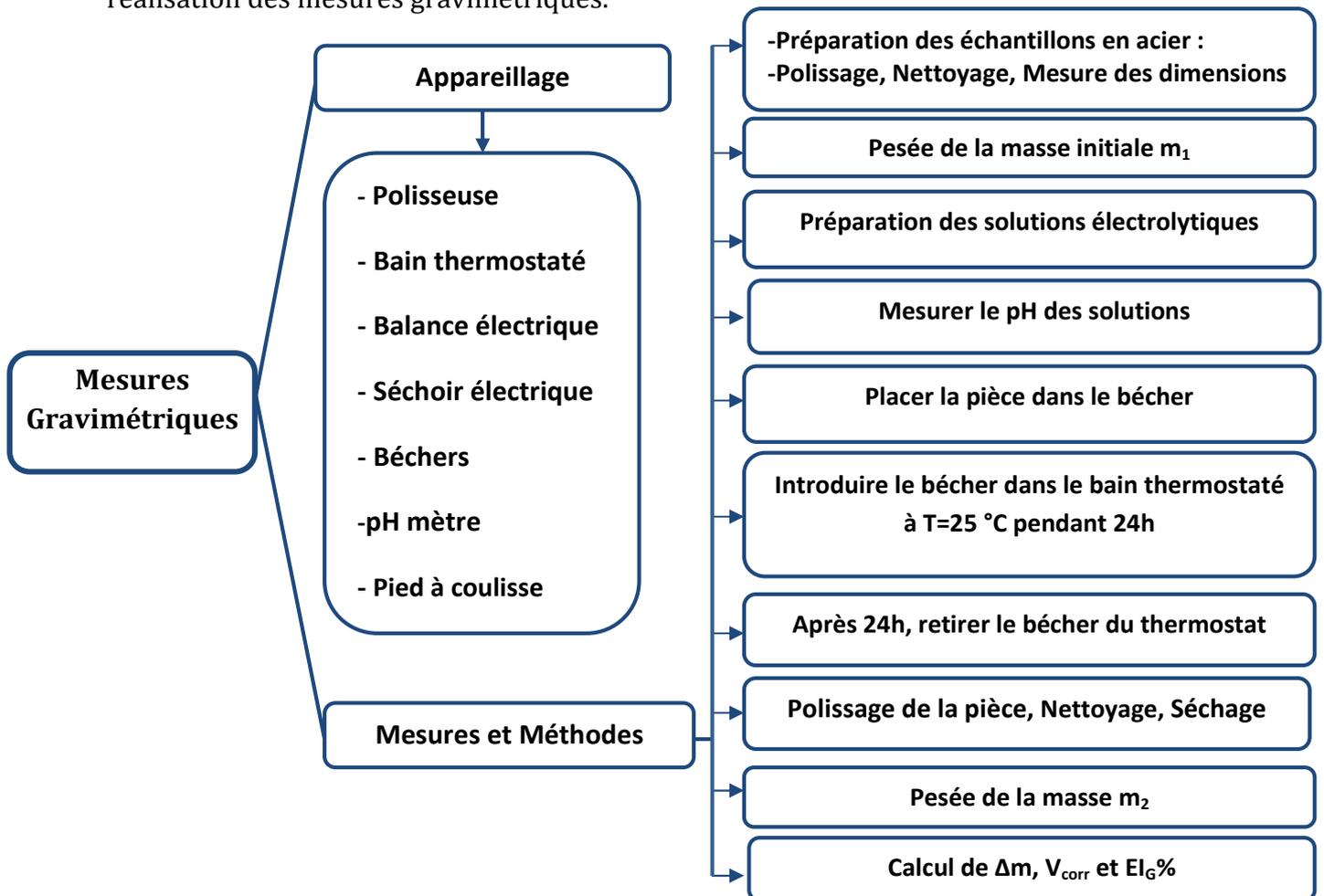


Figure II.19: Organigramme de la Méthode Gravimétrique.

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse " Δm " d'un échantillon de surface d'aire " S " pendant le temps " t " d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive [46].

Ces essais de perte de masse nécessitent l'appareillage illustré dans la figure II.20. Le laboratoire EOLE est équipé de ce dispositif qui permet la réalisation des mesures gravimétriques.



Figure II.20: Matériel nécessaire pour les essais gravimétriques [4].

II.3.2 Evaluation de la corrosion :

Dans le cas d'une perte de masse " Δm " au cours d'une durée " Δt ", on exprime la vitesse de corrosion " V_{corr} " par l'équation II.6 :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}) \text{Eq. (II.6)}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 : La masse de l'échantillon avant l'essai (mg).

m_2 : La masse de l'échantillon après l'essai (mg).

V_{corr} : La vitesse de corrosion (mg/cm².h).

S : La surface de l'acier exposée en cm².

t : Temps d'immersion dans la solution (heures).

L'efficacité inhibitrice $EI(\%)$ est donnée par la relation II.7 :

$$EI\% = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} * 100 \text{ Eq. (II.7)}$$

V_0 et V_{inh} Sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution électrolytique en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement [45].

La vitesse de corrosion peut être déterminée par les recommandations Rilem; les taux de corrosion sont calculés en utilisant la formule II.8 :

$$V_{corr} = \frac{(8.76 \times 10^7 \cdot W)}{(A \cdot T \cdot D)} (\mu\text{m}/\text{y}) \text{ Eq. (II.8)}$$

Où :

W : la perte de masse (g).

A : l'aire (cm²).

T : le temps d'immersion (h).

D : la densité de l'acier (g/cm³). [47]

Le Tableau II.1 décrit les rangs de corrosion en fonction des vitesses de corrosion enregistrées.

Tableau II.1: Plages de valeurs des courants et taux de corrosion liés à la durabilité de l'armature en acier [48].

I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/y)	Niveau de Corrosion
≤ 0.1	≤ 0.001	Négligeable
0.1–0.5	0.005–0.01	Faible
0.5–1	0.005–0.010	Modéré
> 1	> 0.010	Elevé

II.4 Méthodes électrochimiques :

II.4.1 Introduction :

Compte tenu de la nature électrochimique de la corrosion, il n'est pas surprenant que les mesures des propriétés électriques de l'interface de la solution métallique soient si largement utilisées dans l'ensemble du spectre de la science et de l'ingénierie de la corrosion.

Les méthodes d'essais électrochimiques impliquent la détermination des propriétés d'interface spécifiques [49], qu'on va détailler dans cette partie de ce chapitre. L'organigramme présenté dans la fig. II.21 montre les mesures électrochimiques utilisées pour le suivi de l'évolution de la corrosion.

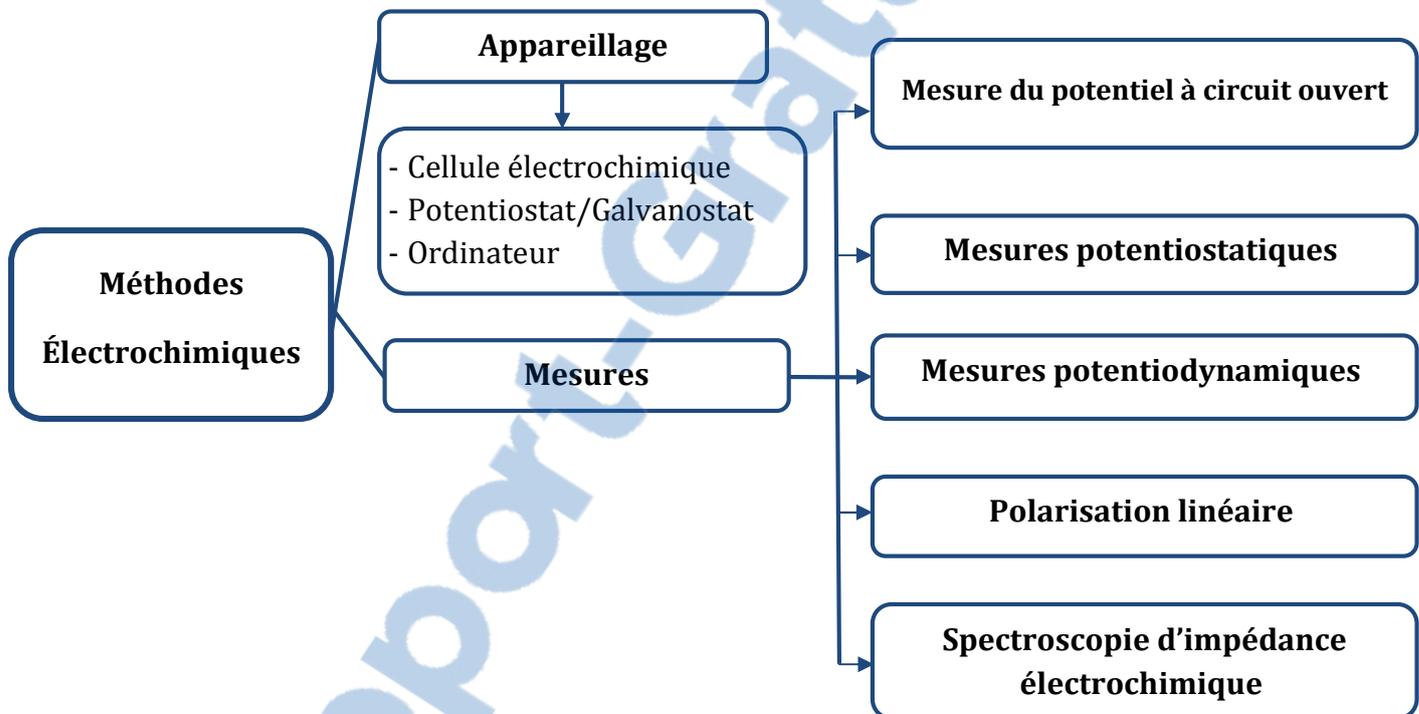


Figure II.21: Organigramme de la méthode électrochimique.

II.4.2 Définition de la méthode électrochimique :

L'électrochimie est l'étude des techniques utilisant la simulation électrique pour analyser la réactivité chimique d'un système en analysant les mécanismes d'oxydation et de réduction dans une réaction [50].

Par exemple, si un échantillon de fer, d'acier ou d'un autre matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, une réaction d'oxydo-réduction se produira à la

surface de l'échantillon en raison de l'oxygène et/ou des ions dissous dans la solution, et par conséquent, son potentiel électrique est déterminé.

Le potentiel d'électrode naturel (potentiel de corrosion = potentiel à circuit ouvert) peut ensuite être mesuré en mesurant ce potentiel par rapport à celui d'une électrode de référence comme standard.

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule électrochimique, qui contient trois électrodes: électrode de travail (WE), qui est l'échantillon testé, d'une contre-électrode(CE) pour le passage d'un courant et d'une électrode de référence (RE), qui sert d'étalon. Ces trois électrodes sont immergées dans une solution d'essai (électrolyte) (Figure II.22).

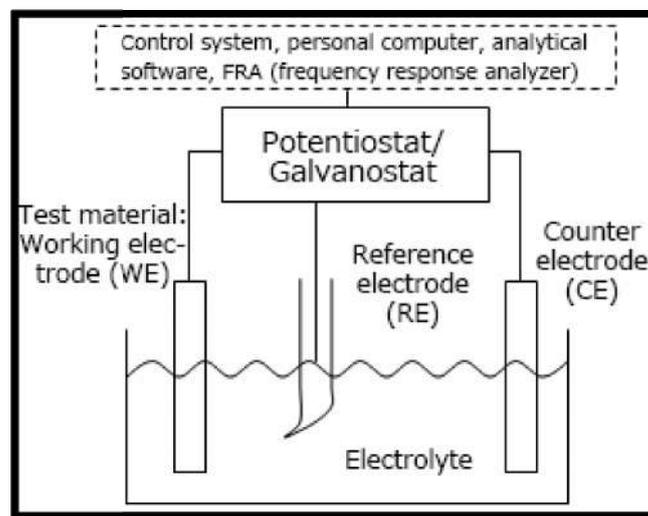


Figure II.22: Modèle d'un système de mesure électrochimique [51].

La cellule électrochimique est reliée à un Potentiostat/Galvanostat piloté par un ordinateur pour l'acquisition et traitement des données et un électromètre qui assurera le lien entre la cellule électrochimique et le Potentiostat.



Figure II.23: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure utilisé au laboratoire EOLE.

II.4.3 Mesures du potentiel à circuit ouvert :

Le potentiel à circuit ouvert (également appelé potentiel d'équilibre, potentiel de repos ou potentiel de corrosion) est le potentiel de stabilisation, les expériences basées sur la mesure du potentiel à circuit ouvert sont des expériences potentiométriques [52].

On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel en fonction du temps

$$E = f(t). \text{ [11] Eq.(II.9)}$$

La plus simple des techniques électrochimiques est celle du potentiel à circuit ouvert. Elle précède normalement chacune des autres techniques.

Elle est utilisée pour atteindre l'équilibre électrochimique d'un système particulier. La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence jusqu'à l'obtention du régime permanent.

La formation des couches d'oxydes stables est étudiée par cette technique. La Figure II.24 est un exemple de la formation d'une couche d'oxyde lors d'un test OCP sur des échantillons de titane dans une solution de Hanks. La stabilisation du potentiel de corrosion, ici, est un signe de la formation d'une couche d'oxyde stable [53].

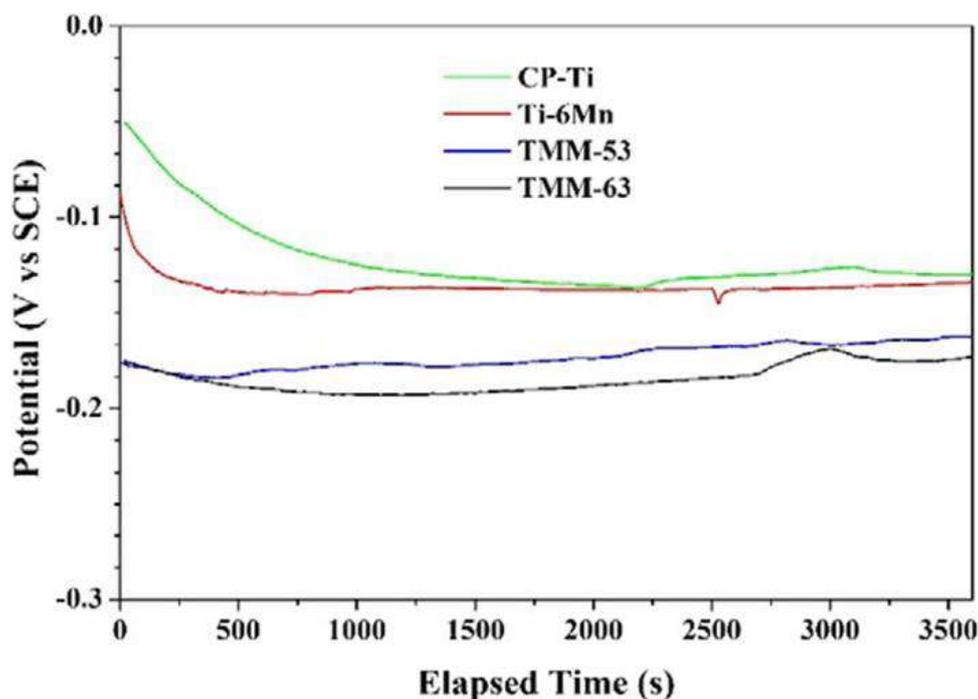


Figure II.24: Résultats d'un test OCP sur des échantillons de titane montrant la stabilisation de la couche d'oxyde [53].

II.4.4 Mesures potentiostatiques :

Dans cette technique de mesures électrochimiques, l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont immergées dans une solution électrolytique et connectées à un potentiostat, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur.

L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes (courant en fonction du potentiel):

$$I = f(E) \text{ et } \log |i| = f(E) \quad \text{Eq. (II.10)}$$

On détermine ainsi le taux de corrosion en (mm/an) et la vitesse de corrosion en (A/cm^2).

Pour déterminer les courbes potentiostatiques, il s'agit d'effectuer un saut de potentiel et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps (chronoamperométrie).

Le terme potentiostatique vient du fait que le potentiel est maintenu constant pendant le temps d'observation. Le potentiel de l'électrode est initialement fixe à une valeur E_1 où le courant faradique est pratiquement nul. Au bout d'un temps t_1 le potentiel porte une valeur E_2 où la réaction électrochimique a lieu. On enregistre la courbe du courant "i" en fonction de la durée $\Delta t = t_2 - t_1$ (Figure II.25) [55].

Cette méthode est particulièrement utile afin d'identifier les phénomènes de transport dans l'électrolyte et aussi afin d'étudier la croissance d'un film passif.

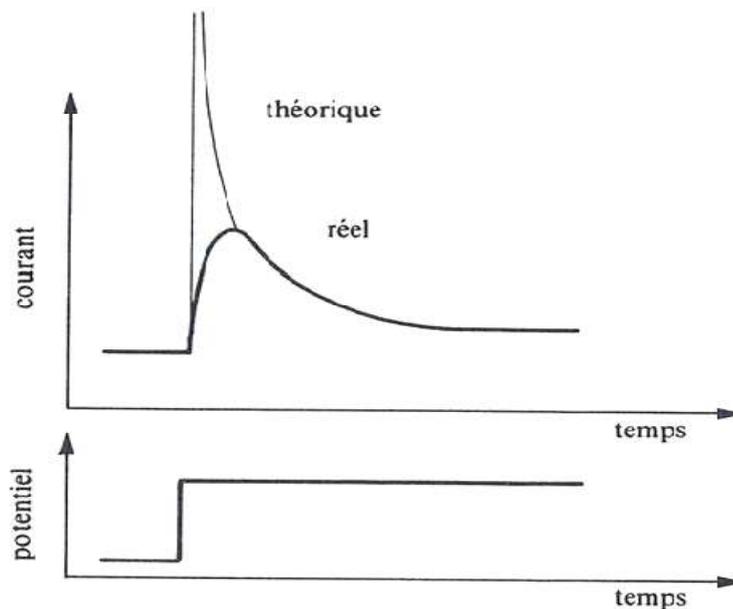


Figure II.25: Mesures du courant et potentiel en fonction du temps [54].

II.4.5 Mesures potentiodynamiques :

Dans les mesures de polarisation potentiodynamique, le potentiel dans une large plage est appliqué sur l'électrode de travail où se produit une réaction d'oxydation ou de réduction dominante (en fonction de la direction de polarisation) et par conséquent, un courant adéquat est généré.

La présentation du potentiel en fonction de la densité de courant (I) (ou $\log I$) pour chaque point mesuré permet d'obtenir la courbe de polarisation. Cette dernière peut être utilisée pour déterminer le potentiel de corrosion et le taux de corrosion du métal dans l'état donné (pente Tafel).

L'avantage de cette méthode se reflète dans la possibilité d'une détection de corrosion localisée, d'une détermination facile et rapide de la vitesse de corrosion et par ailleurs de l'efficacité de la protection contre la corrosion [56].

II.4.6 Polarisation linéaire :

La méthode de résistance de polarisation linéaire consiste à appliquer au métal de très petites variations de tension (typiquement inférieures à 30 mV) au-dessus et en dessous de son potentiel de corrosion. Sur cette plage étroite au voisinage du potentiel de corrosion, la réponse en courant obtenue est linéaire.

La résistance de polarisation (R_p), définie comme la pente de cette courbe courant-potentiel, est donc constante. Selon l'équation Stern-Geary (Stern et Geary, 1957), " R_p "

est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion instantanée, au moins dans certaines conditions.

$$R_P = \frac{B}{I_{corr}} \text{Eq. (II.11)}$$

Avec :

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \text{Eq. (II.12)}$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion et β_a et β_c les coefficients de Tafel [57].

II.4.7 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure II.26.

En effet, si le processus électrochimique se déroule en plusieurs étapes consécutives, c'est l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale du processus.

En revanche, si les étapes se déroulent en parallèle, l'étape la plus rapide déterminera le courant global. De plus, la plupart de ces méthodes sont malheureusement destructives, entraînant la dissolution du métal. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de mettre en évidence différentes étapes réactionnelles, dans la mesure où chacune de ces étapes se manifeste dans un domaine de fréquence distinct.

Cette technique a été largement utilisée dans des recherches fondamentales en cinétique électrochimique pour étudier les mécanismes d'électro-cristallisation, les réactions d'oxydo-réduction, la dissolution anodique et la passivation de métaux et d'alliages. Depuis une vingtaine d'années [15].

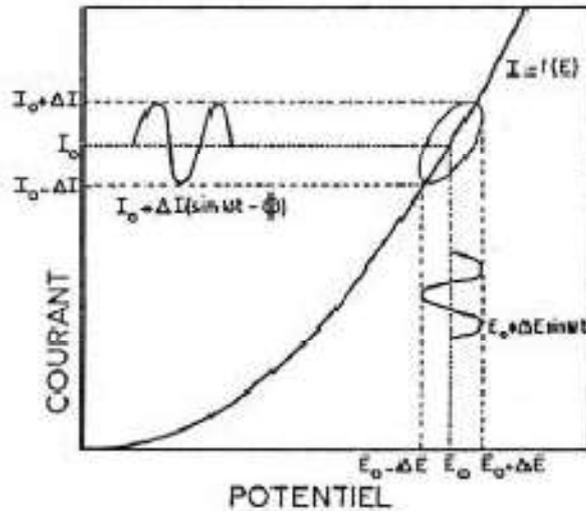


Figure II.26: Représentation des conditions électrochimiques sur une courbe courant-potentiel [15].

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \text{ Eq. (II.13)}$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \text{ Eq. (II.14)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \text{ Eq. (II.15)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j Z_{\text{Im}}(\omega) \text{ Eq. (II.16)}$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2} \text{ Eq. (II.17)}$$

$$\Phi = \tan^{-1}(Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}}) \text{ Eq. (II.18)}$$

Une interface métal-solution peut être représentée par un circuit électrique équivalent appelé circuit de "Randles", (Figure II.27).

Dans ce circuit, R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure, C_{dc} représente la capacité de la double couche et le processus faradique est décrit par une résistance pure de transfert de charge R_{tc} .

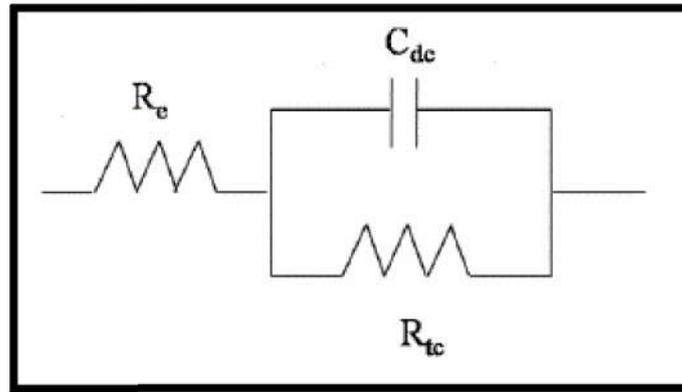


Figure II.27:Circuit équivalent de RANDLES [54].

L'impédance s'écrit sous la forme:

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1+j\omega \times c_{dc}} \text{Eq. (II.19)}$$

Le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption.

Un circuit équivalent plus réaliste est alors envisagé. Il comporte toujours la résistance ohmique " R_e " et la capacité de la double couche " c_{dl} ", par contre la résistance de transfert de charge " R_{ct} " est remplacée par l'impédance faradique " Z_F " composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel.

Lorsque des phénomènes de transport interviennent, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion de Warburg (Z_W), (Figure II.28). Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction [54].

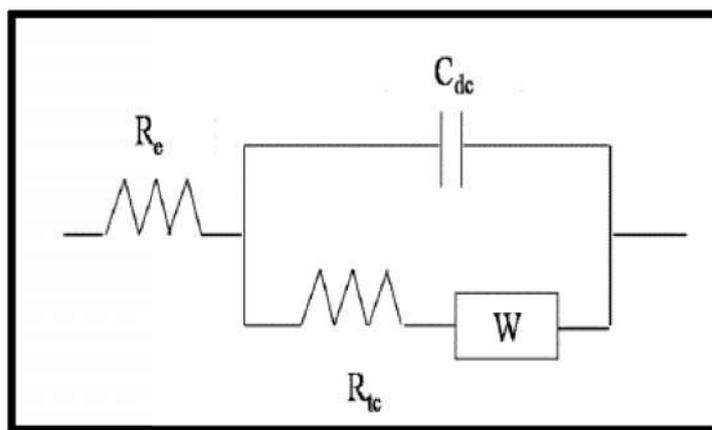


Figure II.28:Circuit équivalent tenant compte du phénomène diffusionnel[54].

L'impédance dans ce cas, s'écrit sous la forme :

$$Z = R_e + \frac{R_{ct} + Z_w}{1 + j\omega \times c_{dc}(R_{ct} + Z_w)} \text{Eq. (II.20)}$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist, donnée par la (Figure II.29), permet d'estimer les différents paramètres caractéristiques de la réponse impédancielle du système [54].

La fréquence angulaire caractéristique ω_{max} permettant de caractériser la capacité de la double couche associée au système est donnée selon la relation II.21 :

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_{ct} \cdot c_{dc}} \text{Eq. (II.21)}$$

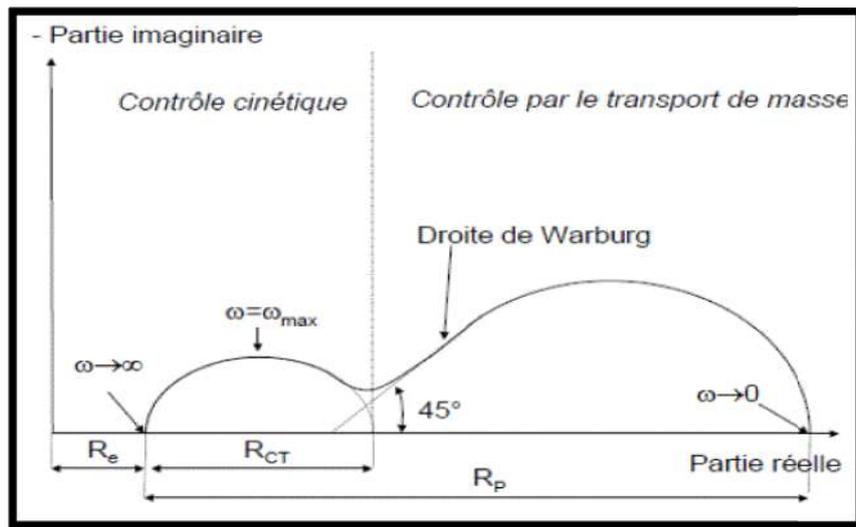


Figure II.29: Diagramme de Nyquist pour un système avec phénomène diffusionnel [54].

II.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons donné une vue générale sur les différentes méthodes utilisées pour la détection de la corrosion, allant des mesures non destructives appliquées sur des structures en service jusqu'aux méthodes expérimentales testées au laboratoire afin de détecter le taux de corrosion.

Dans le chapitre suivant on introduira les méthodes d'imagerie de la surface du métal exposé à la solution électrolytique, permettant de détecter la morphologie de la surface de l'acier.

Chapitre III :

Mesures d'Analyse de surface

III.1 Introduction :

La partie externe d'un matériau, sa surface, est une partie extrêmement sensible qui reflète les caractéristiques surfaciques de ce matériau telles que l'activité chimique, l'adhérence, l'humidité, les propriétés électriques, les propriétés optiques, la résistance à la corrosion, le frottement et c'est également une pièce sujette à perdre ces performances par dégradation et contamination de l'environnement, adhérence des résidus et accumulation des dépôts.

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant dans le processus de la corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique des matériaux étudiés ainsi que la morphologie de la surface externe [58].

III.2 Définition de l'analyse de surface :

La méthode d'analyse de surface est une technique permettant de découvrir la structure chimique de la surface de l'acier ou d'autres métaux et prévenir par ailleurs la probabilité de corrosion et sa profondeur.

Plus spécifiquement c'est une analyse de la fine couche du solide qui est en contact avec son environnement. L'analyse de surface est effectuée en excitant la surface d'un matériau à l'aide d'une source d'énergie, puis en observant et en analysant ce qui se produit à la suite de cette dynamisation pour déterminer les propriétés de la surface d'un matériau [59].

III.3 Mesures d'analyse de surface

Il existe plusieurs méthodes permettant l'analyse de la surface d'un matériau. On peut distinguer deux techniques couramment utilisées :

- Techniques d'analyse chimique.
- Techniques d'analyse physique.

L'organigramme présenté dans la figure III.1 illustre un classement des méthodes d'analyse de surface utilisées dans le cadre de la lutte contre la corrosion.

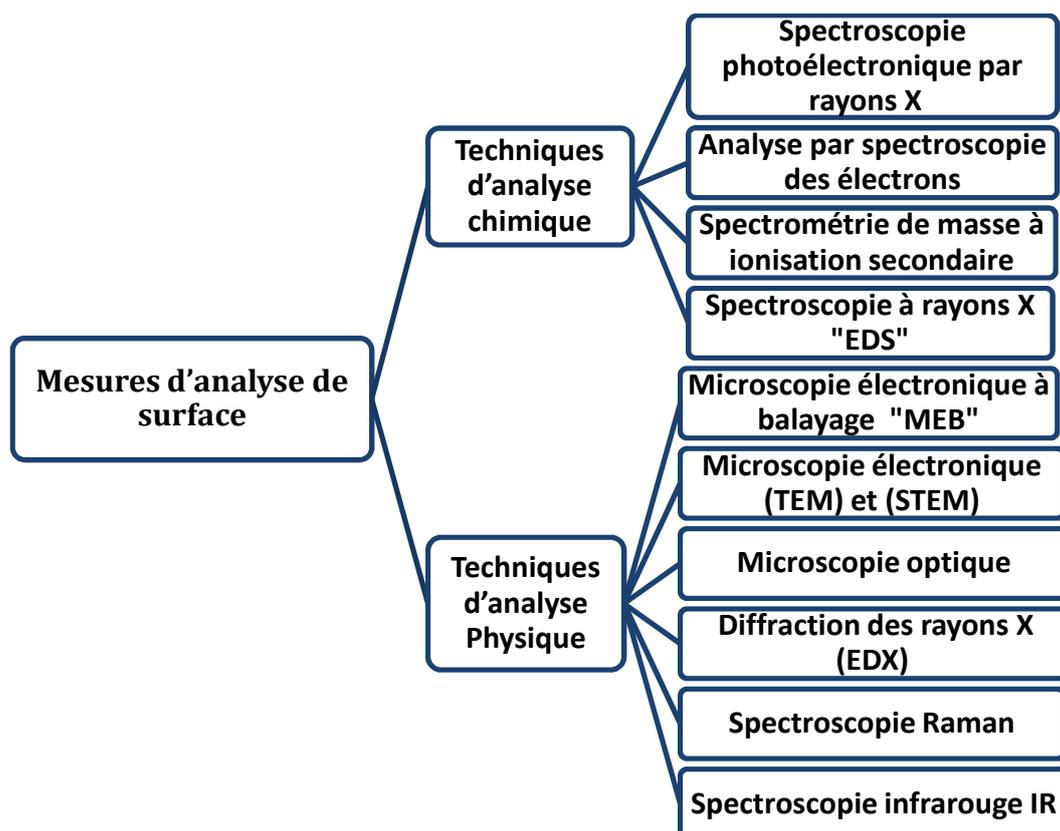


Figure III.1 : Organigramme desures d'analyse de surface

III.3.1 Techniques d'analyse chimique

Ces méthodes fournissent des informations sur la composition chimique de la surface, on s'intéresse plus à celles liées au phénomène de corrosion.

a- Spectroscopie photoélectronique par rayons X ou Spectroscopie électronique pour analyse chimique (XPS / ESCA) :

La Spectroscopie photoélectronique par rayons X (analyse XPS, abréviation de « *X-ray Photoelectron Spectroscopy* »), également appelée Spectroscopie électronique pour analyse chimique sert à déterminer la composition atomique quantitative et la composition chimique du film en surface.

C'est une technique analytique des surfaces, elle peut servir pour caractériser les couches minces en quantifiant les éléments en profondeur ; en outre, elle sert à donner des informations sur l'état chimique des éléments détectés, comme par exemple : distinguer entre les formes sulfate et sulfite de l'élément soufre.

Elle permet ainsi:

- D'examiner la fonctionnalité des polymères avant et après le traitement pour identifier et quantifier les changements opérés en surface,
- D'obtenir des profils de profondeur sur les piles de couches minces,
- D'évaluer les différences d'épaisseur d'oxyde entre les échantillons [60].

b- Analyse par spectroscopie des électrons :

La spectroscopie des électrons est une technique analytique sensible aux surfaces qui utilise un faisceau électronique à haute énergie comme source d'excitation. Elle permet l'analyse élémentaire d'éléments à petite surface. Utilisée en combinaison avec des sources de pulvérisation d'ions. Cette technique permet l'analyse :

- des défauts,
- des particules,
- des surfaces,
- de la composition des couches minces[60].

c- Spectrométrie de masse à ionisation secondaire, analyse SIMS :

La méthode SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est basée sur l'analyse, par un spectromètre de masse, des ions secondaires émis par le matériau à analyser lorsqu'il est lui-même irradié par un faisceau d'ions d'une énergie de 0,5 à 10 keV. La détection par spectrométrie de masse offre l'avantage de séparer les ions selon le rapport de leur masse "M" à leur charge électrique "q". Elle permet donc de distinguer non seulement différents éléments ionisés, mais aussi les différents isotopes d'un même élément.

Elle détecte de très faibles concentrations de dopants et d'impuretés. Elle peut donner des profils de profondeur élémentaires couvrant une gamme étendue, allant de quelques angströms (Å) à des dizaines de microns (μm)[61].

d- Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, analyse EDS :

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie ou EDS, connu « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* » est une méthode analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM).

Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir, par cartographie, la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image[60].

III.3.2 Techniques d'analyse physique :

Ces méthodes permettent de donner des informations sur la topographie de la surface, ainsi que sur sa structure cristalline.

a- Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) :

a-1) Définition :

La microscopie électronique à balayage MEB est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport aux microscopes optiques réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. C'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. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) [21].

La figure III.2 montre un modèle de microscope électronique à balayage.



Figure III.2 : Microscopie électronique à balayage MEB/ EDX (HitachiSU8220 Ultimate Cold Field) [62].

Dans le cadre de la lutte contre la corrosion des métaux et alliages, les techniques MEB s'avèrent complémentaires afin d'identifier la nature du film ou des dépôts en surface, ainsi que la morphologie de la structure du film adsorbé en surface.

Pour ce faire, des échantillons en acier de diamètres bien définis sont introduits dans l'appareil et différentes résolutions sont ainsi analysées pour une meilleure compréhension de l'évolution du phénomène de corrosion ou d'autre part la détection du film adsorbé en surface suite à la présence d'agents protecteurs dans le milieu appelé couramment les inhibiteurs de corrosion [21].

a-2) Historique :

L'histoire de la microscopie électronique à balayage découle en partie des travaux théoriques du physicien allemand Hans Busch sur la trajectoire des particules chargées dans les champs électromagnétiques. En 1926, il a démontré que de tels champs pouvaient être utilisés comme des lentilles électromagnétiques établissant ainsi les principes fondateurs de l'optique électronique géométrique.

À la suite de cette découverte, l'idée d'un microscope électronique prit forme et deux équipes, celle de Max Knoll et Ernst Ruska de l'Université technique de Berlin et celle d'Ernst Brüche des laboratoires EAG envisagèrent de tester cette possibilité. Cette course a mené à la construction en 1932, par Knoll et Ruska, du premier microscope électronique en transmission[63].

a-3) Principe :

Dans le Microscope électronique à balayage (MEB), le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin, d'électrons accélérés d'un diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à un micromètre (Figure III.3).

Le pouvoir de résolution du MEB dépend de la taille de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image. La profondeur de champ du MEB est d'environ 100 fois supérieur à celle d'un microscope optique ce qui permet d'observer des surfaces présentant des reliefs, telles que des surfaces de rupture [62].

Couplé à un spectromètre de rayon X, le MEB permet de faire des analyses chimiques sur de très petits volumes de matière, ou d'obtenir des images qui montrent la répartition spatiale des éléments [62].

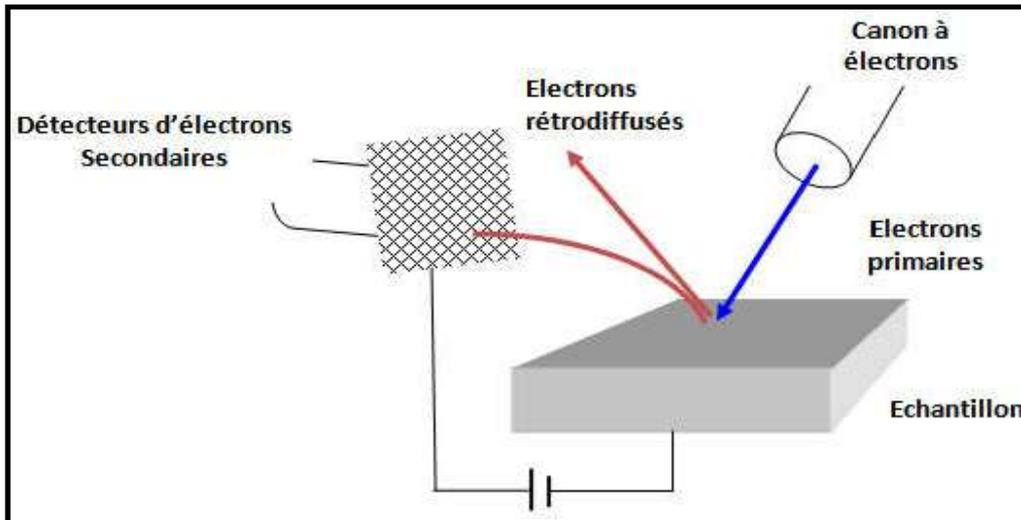


Figure III.3: Schéma représentant les interactions électrons-matière dans la technique MEB [62].

b- Microscopie électronique en transmission (TEM) et Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) :

La microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) sont des techniques étroitement liées qui peuvent utiliser un faisceau d'électrons pour mettre un échantillon en image (Figure III.4).

L'appareil de mesure consiste en un microscope électronique doté par les mesures avancées de TEM et STEM. Ces techniques permettent de produire des cartographies élémentaires et d'obtenir des images qui mettent en relief le contraste élémentaire (mode champ sombre).



Figure III.4: Appareil de mesures STEM et TEM [64].

c- Microscopie optique :

Dans le cadre de la détection de la microstructure de l'acier exposé à un milieu agressif, la microscopie optique est utilisée pour examiner la structure du métal et pour

l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs [65].

Vers 1880, des détails aussi petits que $0.2 \mu\text{m}$ sont déjà accessibles. Comme résultat un contraste de phase est établi. Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles assurant l'agrandissement et une meilleure visibilité des objets (Fig.III.5).



Figure III.5: Exemple de microscope optique [65].

d- Mesures par Diffraction des rayons X (EDX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle sert pour identifier la structure cristalline des matériaux et déterminer leur degré de cristallinité.

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" :

$$\lambda = 2.d.\sin \theta \quad \text{Eq. (III.1)}$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X,

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

d : l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin [66].

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans

réticulaires de première couche de l'échantillon [68]. Un dispositif de diffraction des rayons X est présenté dans la figure III.6.

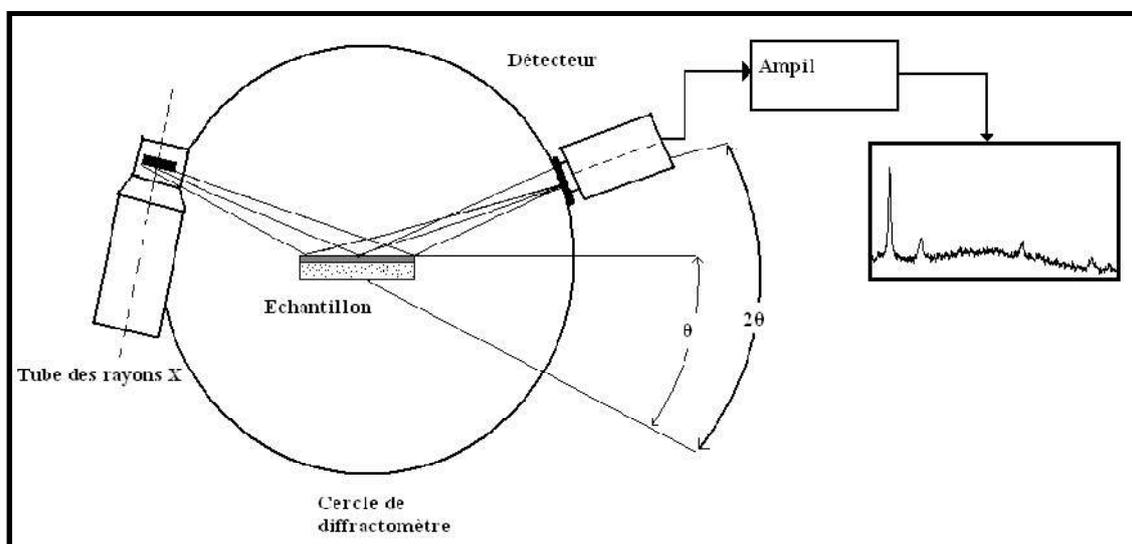


Figure III.6:Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano) [69].

e-Spectroscopie Raman, analyse Raman :

La spectroscopie Raman (analyse Raman) permet de déterminer la structure chimique d'un échantillon et d'identifier les composés présents en mesurant les vibrations nucléaires, de manière similaire à l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Toutefois, la méthode utilisée par l'analyse Raman produit une meilleure résolution spatiale et permet d'analyser des échantillons plus petits.

La méthode de spectroscopie est utilisée souvent pour :

- Identifier des molécules organiques, des polymères, des biomolécules et des composés inorganiques,
- L'imagerie et le profilage en profondeur de l'analyse Raman servent à cartographier la distribution des composants dans les mélanges,
- Déterminer la présence de différents types de carbone (diamant, graphite, carbone amorphe, carbone adamantin, nanotubes) et leurs proportions relatives, chose à laquelle elle convient tout particulièrement,
- Déterminer les oxydes inorganiques et leur état de valence[60].

f- Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IR est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'un échantillon solide à l'aide d'un spectromètre infrarouge (Fig. III.7).

Cette technique permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. Elle sert en outre à :

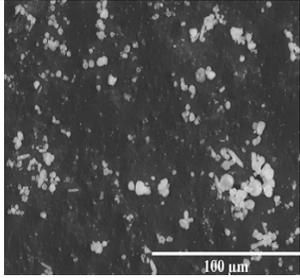
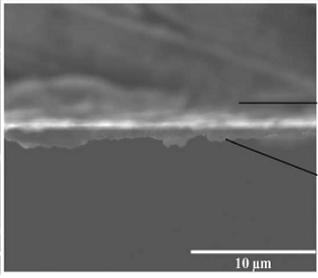
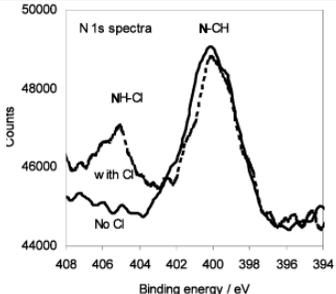
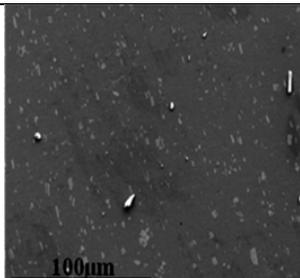
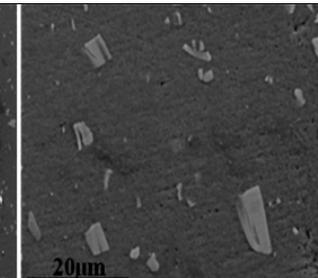
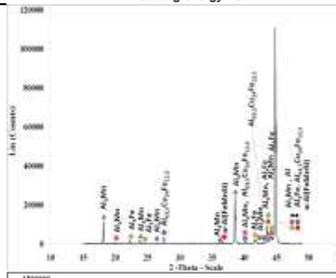
- faire des mesures quantitatives des liaisons d'hydrogène,
- mesurer la teneur en oxygène,
- Identifier les contaminants organiques (par ex., particules, résidus),
- Caractérisation ou identification des matériaux organiques (par ex., les solides, les poudres).

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires, ceci est ainsi exploité dans le domaine des inhibiteurs formant un film protecteur sur la surface du métal[64].



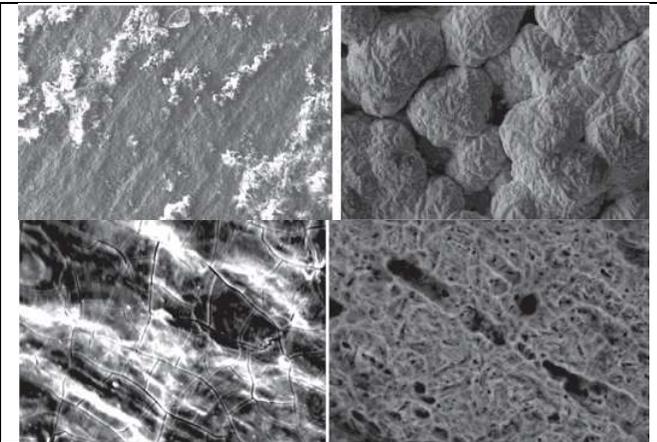
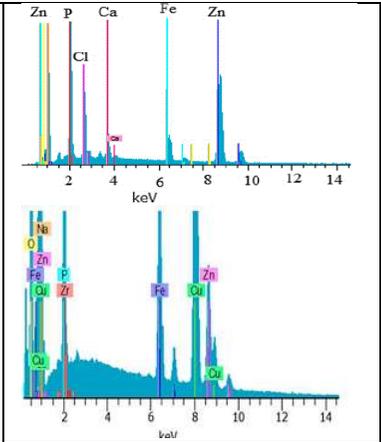
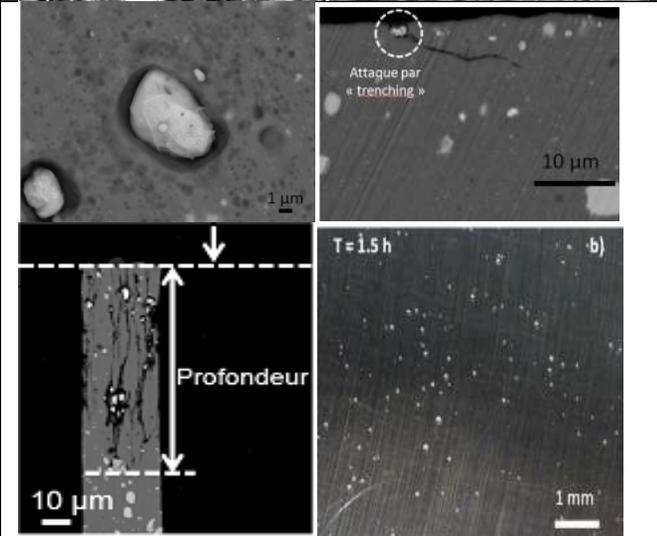
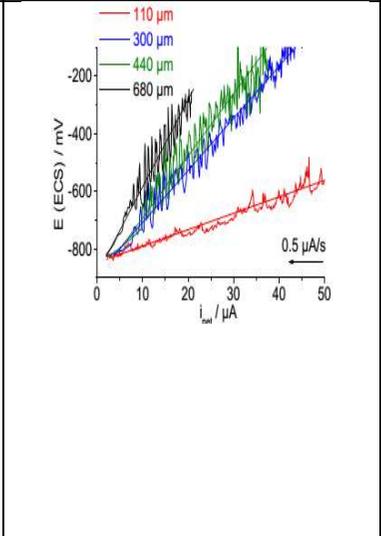
Figure III.7: Spectromètre infrarouge[64].

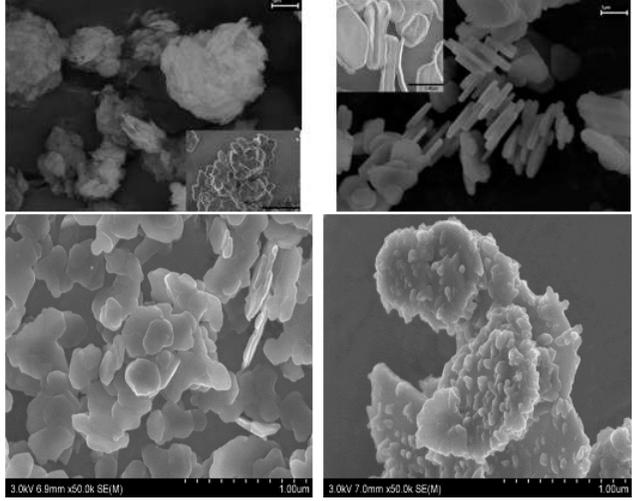
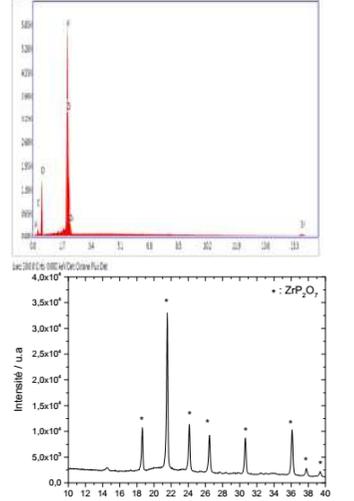
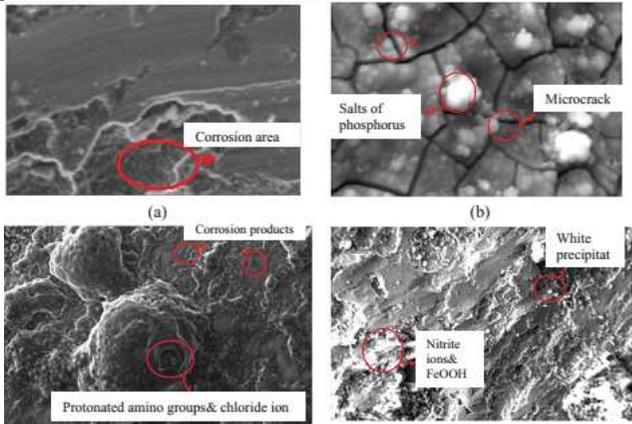
III.4 Synthèse bibliographique sur les techniques d'analyse de surface:

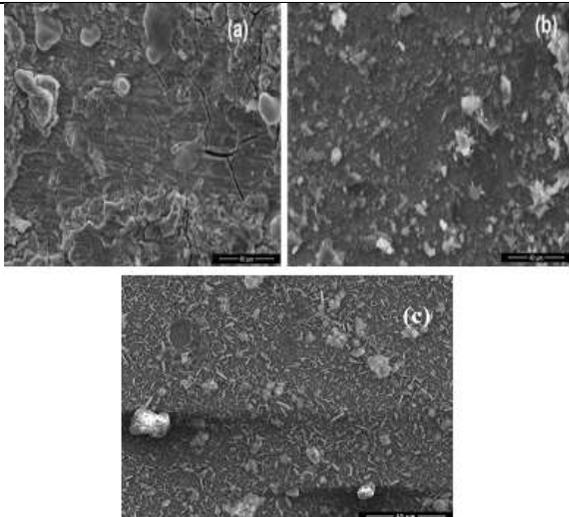
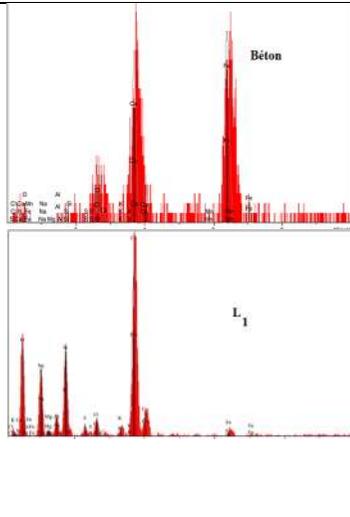
Réf.	Auteur, Année	Milieu	Figures		Résultat de l'imagerie	Nature du film
			MEB			
[70]	JAMIL et al., 2003)	Simulant les pores du béton				-Présence d'un film de petite épaisseur - l'analyse XPS montre la présence de deux pics des groupes C/NH caractérisant des composés aminés.
[58]	(CONSTANTIN, 2011)	Liquides de refroidissement : Glacéol D +100 ppm NaCl.				L'existence de grandes particules (entre 5 et 10 μm) plus ou moins rectangulaires riches en Fe, Mn et des particules plus petites (entre 2 et 5 μm) plus ou moins sphériques riches en Si

<p>[12]</p>	<p>(SAIL, 2013)</p>	<p>Simulant les pores du béton</p>			<ul style="list-style-type: none"> - L'existence de couches d'apatites sur la surface du métal - La précipitation de produits grumeleux distribués sur toute la surface de façon hétérogène. -L'analyse EDX montre quatre éléments, des pics de fer, chlore, phosphate et sodium.
<p>[12]</p>	<p>(SAIL, 2013)</p>	<p>Prétraitement des armatures s par une solution inhibitrice molaire</p>			<ul style="list-style-type: none"> - La présence d'une structure cristalline amorphe couvrant incluant des précipités sous forme de nodules s'apparentant à des roses de sables. - Le spectre EDX révèle essentiellement l'existence de pics de fer, de chlorure et de sodium.

[73]	(Al-Senani, 2015)	HCl H ₂ SO ₄		<p>Figure 1. FTIR spectra of CSL extracts.</p>	<p>-Dépôt d'un film protecteur en surface du métal bloquant les réactions de dissolution -FTIR révèlent l'existence de groupes fonctionnels d'inhibiteurs avec des atomes O et N et d'autres attachés au cycle aromatique</p>
[75]	(HAMANI, 2015)	HCl 1M H ₂ SO ₄ 0,5M			<p>-La formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion -La présence d'oxygène et de fer et un pic de sulfure issu de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M</p>

<p>[72]</p>	<p>(Elshami, et al., 2016)</p>	<p>Simulant les pores du béton</p>			<p>-Présence d'un film de calcium hydroxyzincate - Présence de cations de calcium et d'anions hydroxyle dans la solution interstitielle du ciment</p>
<p>[74]</p>	<p>(BONZOM, 2017)</p>	<p>NaCl 1M</p>			<p>- Précipitation d'un film salin -la profondeur des cavités intergranulaires est mesurée à partir de la ligne de démarcation entre les deux enrobages</p>

<p>[15]</p>	<p>(BOUALI, 2018)</p>	<p>NaCl 0.5 M</p>			<ul style="list-style-type: none"> -Film compact et isolant - Présence de l'hydroxyheptanoate de zinc qui est un composé hybride de formule $Zn_5(C_7)_2(OH)_8, 2H_2O$ -Apparition de surfaces de précipités fins susceptibles de correspondre au phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$, mis en évidence par DRX
<p>[71]</p>	<p>(Elshami, et al., 2018)</p>	<p>Simulant les pores du béton</p>		<p>L'analyse EDS: - Présence de Ca et O</p>	<p>Compact et épais en présence des inhibiteurs (MFP, CNI et AMA)</p>

<p>[69]</p>	<p>(BELLAL, 2019)</p>	<p>Béton immergé dans 0.5M NaCl</p>			<ul style="list-style-type: none"> - La présence d'un produit déposé sur la surface de l'acier de structure différente. - La présence de pics intensifiés d'azote et oxygène (N et O) sur la surface de l'acier enrobé dans le béton due à l'addition des produits organiques L1 et L2.
-------------	-----------------------	-------------------------------------	--	---	---

III.5 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons introduit les méthodes d'analyse de surface utilisées dans le domaine de la corrosion des métaux et alliages. Ces techniques permettent l'analyse de la morphologie de la surface du métal en présence d'agents inhibiteurs de corrosion qui forment un film protecteur en surface.

La structure du film et l'identification des éléments chimiques présents ainsi que leurs pourcentages sont aussi détectés par le biais de ces méthodes.

Dans le chapitre suivant, nous indiquerons d'autres méthodes d'évaluation de la corrosion utilisées récemment.

Chapitre IV :

Nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion

IV.1 Introduction :

Les endommagements des matériaux causés par la corrosion nécessitent une inspection, réparation et remplacement coûteux ,ce qui a incité certains chercheurs à développer de nouvelles méthodes et techniques plus efficaces et moins coûteuses que les anciennes méthodes d'évaluation de la corrosion.

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques nouvelles méthodes utilisées pour évaluer la corrosion qui sont résumées dans l'organigramme suivant (cf. Fig. IV.1).

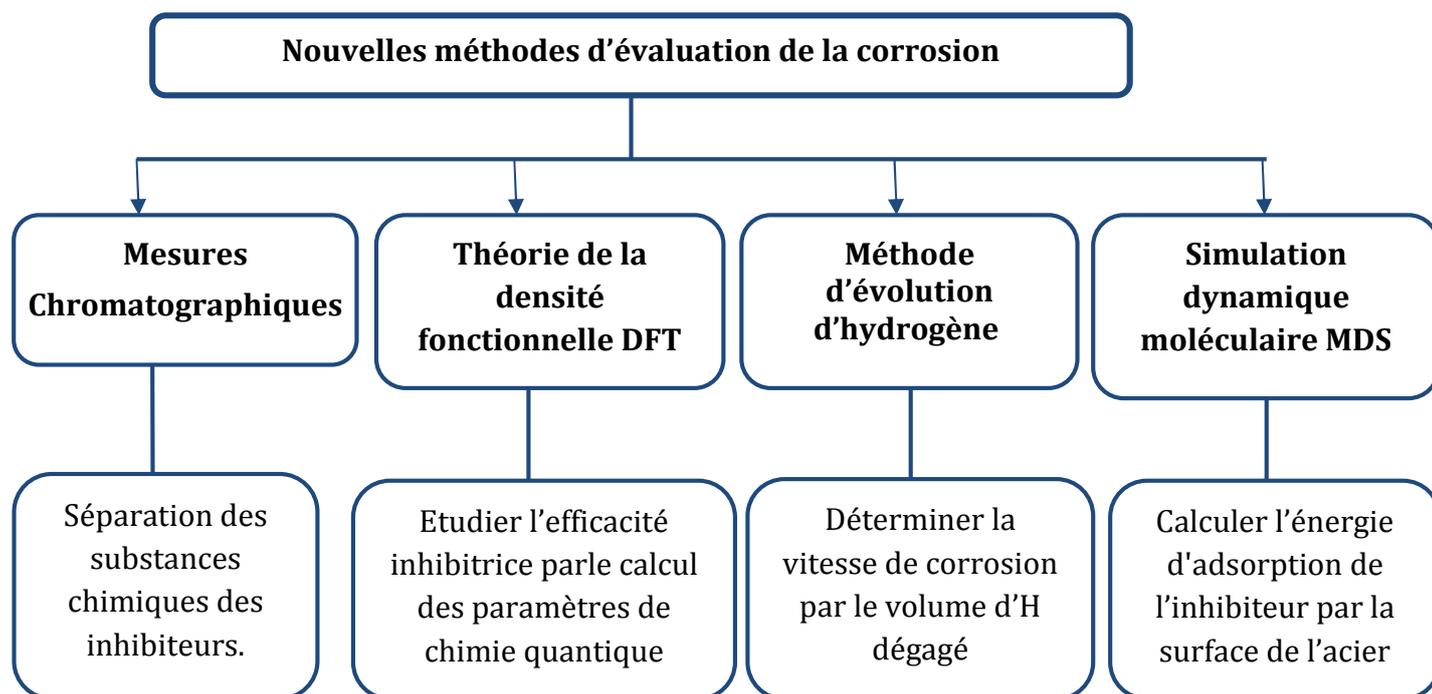


Figure IV.I: Organigramme des nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion.

IV.2 Les mesures chromatographiques :

IV.2.1 Définition :

La chromatographie est une technique de séparation des substances chimiques (mélange homogène liquide ou gazeux) qui repose sur des différences de comportement entre une phase mobile courante (liquide ou gaz) et une phase stationnaire ou phase fixe(solide ou liquide fixé)[76].

L'appareil utilisé pour effectuer certaines chromatographies se nomme chromatographe et l'image ou le diagramme obtenu par chromatographie est appelé chromatogramme [77].

IV.2.2 Chromatographie à échange d'ions :

Parmi les différents types de chromatographie, la chromatographie à échange d'ions est la plus utilisée pour l'évaluation de la corrosion.

a. Définition :

La chromatographie par échange d'ions (IC, Ion-exchange Chromatography), souvent appelée chromatographie ionique, désigne l'identification des ions à l'aide de résines échangeuses d'ions [78].

Cette technique exploite l'interaction entre les molécules chargées dans un échantillon et les groupements chargés de manière opposée dans la phase stationnaire de la matrice de chromatographie. Deux types de séparation par échange d'ions sont possibles: l'échange de cations et l'échange d'anions.

Dans l'échange d'anions, la phase stationnaire est chargée positivement tandis que dans l'échange de cations, elle est chargée négativement [79]. Le montage de la chromatographie d'échange ionique est présenté dans Figure IV.2

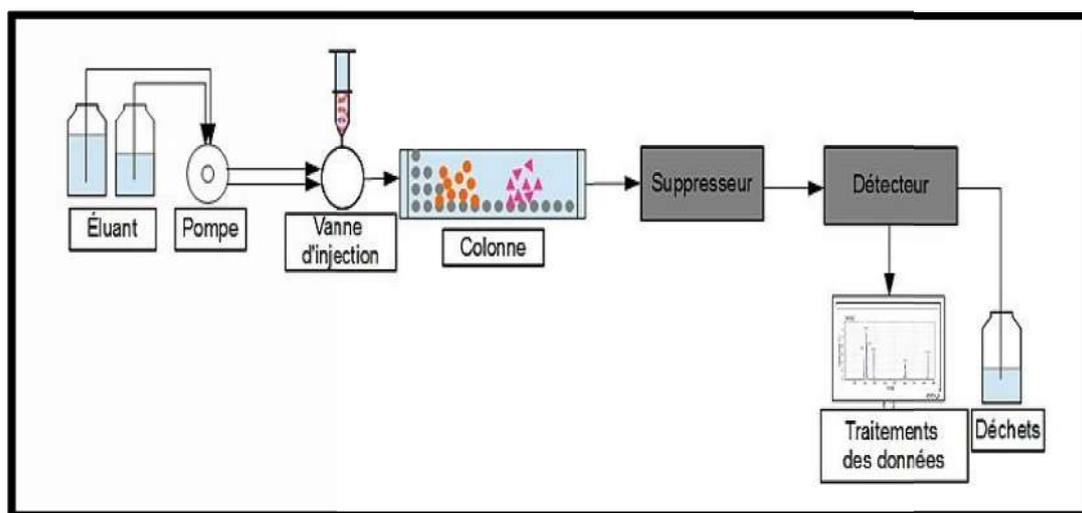


Figure IV.2 :Montage de la chromatographie d'échange ionique [78].

Un exemple des principaux groupements utilisés pour fabriquer des résines chargées sont donnés dans Tableau IV.1 et Tableau IV.2

Tableau IV.1 : Principaux groupements utilisés pour fabriquer des résines échangeurs d'anions [80].

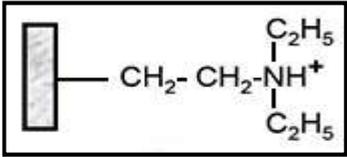
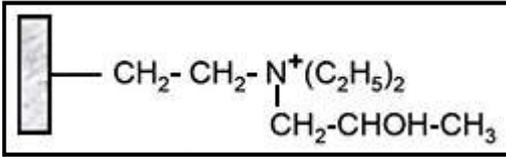
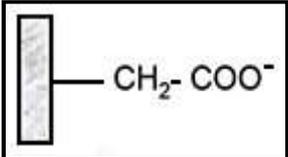
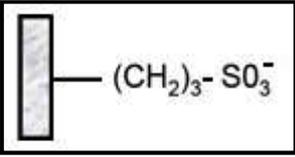
Résines échangeuses d'anions (chargées positivement)	
Faible (Pka \approx 10 d'où pH \leq 9)	Fort (Pka élevé)
Diéthylaminoéthyl (DEAE)	Diéthyl(2 hydroxypropyl)aminoéthyl (QAE)
	

Tableau IV.2 : Principaux groupements utilisés pour fabriquer des résines échangeurs de cations [80].

Résines échangeuses de cations (chargées négativement)	
Faible (Pka \approx 4 d'où pH \geq 5)	Fort (Pka \approx 2)
Carboxyméthyl (CM)	Sulphopropyl (SP)
	

b. Principe de la chromatographie à échange d'ions :

Dans la chromatographie échangeuse d'anions, la résine étant chargée positivement (résines échangeuses d'anions), seules les molécules chargées négativement vont se fixer sur celle-ci. Les molécules neutres ou chargées positivement ne vont pas s'accrocher et vont donc être éluées immédiatement (c'est le « non-fixé ») [80].

Le même principe étant appliqué dans la chromatographie échangeuse de cations, tout en inversant la nature du chargement (Figure IV.3).

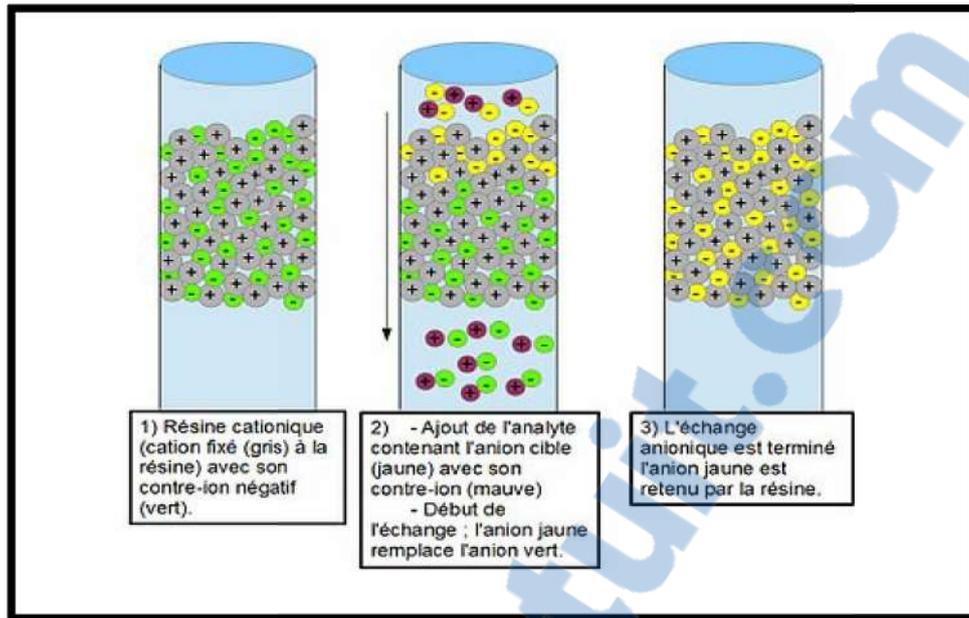


Figure IV.3 : Schéma du principe de séparation de la chromatographie échangeuse d'ions [78].

c. Les résultats obtenus en utilisant la chromatographie à échange d'ions :

(Vololonirina, 2011) a étudié le comportement d'un inhibiteur de corrosion commercial à base de glycerophosphates dans le béton armé. Il a utilisé la chromatographie ionique pour mesurer la quantité de phosphate que contient l'inhibiteur, le résultat est présenté dans la figure IV.4

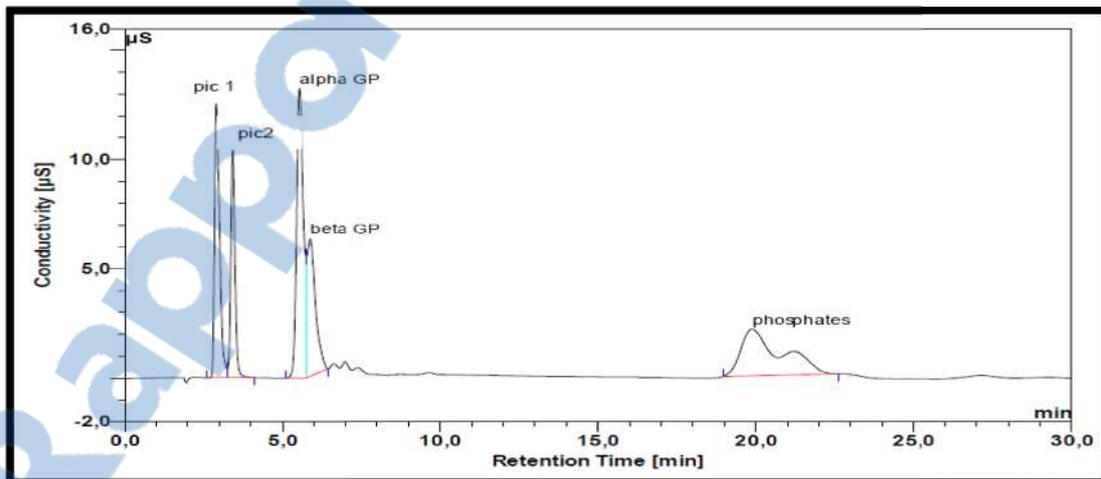


Figure IV.4 : Chromatogramme des anions de l'inhibiteur de corrosion [81].

IV.3 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

IV.3.1 Définition :

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) « *Density Functional Theory* » est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique d'un échantillon.

Au début du XXI^e siècle, cette méthode a été l'une des plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines [82].

Au cours de la dernière décennie, l'utilisation de l'étude des inhibiteurs de corrosion basée sur le calcul quantique a attiré une attention considérable. La théorie de la densité fonctionnelle basée sur le calcul quantique (DFT) a été largement acceptée comme « technique d'inhibition de la corrosion verte » en raison de ses travaux théoriques.

Le DFT peut être utilisé pour concevoir des inhibiteurs de corrosion pour empêcher la corrosion de l'acier doux, de l'aluminium, du cuivre, du zinc et du magnésium dans les milieux aqueux. Le DFT est le moyen le plus simple d'étudier la structure moléculaire et le comportement des inhibiteurs de corrosion [83].

IV.3.2 Principe :

Dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), le principe est de déterminer divers paramètres chimiques quantiques comme l'énergie orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire le plus bas inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) l'électronégativité absolue (χ), l'indice global d'électrophilicité (ω), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η), la mollesse (σ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), l'énergie de gap (ΔE) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \text{Eq. (IV.1)}$$

$$\sigma = \frac{\eta}{2} \text{Eq. (IV.2)}$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \text{Eq. (IV.3)}$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{[2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})]} \text{Eq. (IV.4)}$$

Où:

χ_{Fe} et χ_{inh} : L'électronégativité absolue du fer et de la molécule inhibitrice respectivement

η_{Fe} et η_{inh} : Les duretés globales du fer et de la molécule inhibitrice respectivement [84].

Les différents paramètres quantiques ont été calculés par la méthode B3LYP/ 6-31 G (d, p) de base pour tous les atomes dans les phases gazeuse et aqueuse, la géométrie des structures moléculaires synthétisées a été optimisée par le logiciel standard Gaussian 09W [67].

IV.3.3 Paramètres de base dérivés du DFT et leur application à la conception d'inhibition de la corrosion :

a. Orbitales moléculaires frontière :

Les orbitales frontières sont très importantes pour définir l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) et la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) des molécules.

Le scientifique Fukui a reconnu l'importance des orbitales frontières parce que la stéréochimie du système d'inhibition et les réactions chimiques étaient des facteurs clés qui gouvernent la facilité de la réaction. Une bonne relation a été trouvée entre E_{HOMO} (énergie orbitale) et la résistance à la corrosion, qui est souvent associée au potentiel de sensibilité électronique de la molécule.

Il est bien connu que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal peut se faire sur la base d'une interaction donneur-accepteur entre les électrons hétéroatomes et/ou les électrons π et le vide d-orbitales des atomes de surface métallique. Une valeur élevée de E_{HOMO} est susceptible d'indiquer la tendance à donner des électrons de la molécule aux orbitales vacantes des molécules acceptuses, tandis que l'énergie de l'orbite vide inférieure montre la capacité d'accepteur d'électrons molécules.

Concernant la valeur de l'énergie d'intervalle, " $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ", les grandes valeurs de différence d'énergie signifient moins de réactivité d'une espèce chimique. Une bonne efficacité d'inhibition sera fournie avec de faibles valeurs de différence d'énergie, car pour réduire l'énergie de l'orbitale précédemment occupée, il y a moins à donner dans l'orbite correcte du métal [83].

b. Le moment polaire :

Le moment dipolaire est une qualité de vecteur qui est la plus largement utilisée pour décrire la polarité d'une molécule. C'est une mesure de la séparation des deux charges électriques opposées (positive et négative).

Le moment dipolaire des inhibiteurs traduit par des signaux positifs du coefficient $\langle\mu\rangle$ indiquent que les inhibiteurs peuvent être appliqués à la surface métallique par le mécanisme physique [83].

c. L'électronégativité :

L'électronégativité est la propriété chimique qui décrit la capacité d'une molécule à attirer les électrons vers soi-même dans une liaison covalente [85].

d. La dureté et la mollesse :

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre est décrite dans la théorie des orbitales moléculaires [86].

La corrélation entre les quantités chimiques quantiques et l'inhibition de la corrosion est basée sur les bases et les acides durs et mous de Pearson et sur la théorie de Lewis de l'acide et de la base. La différence d'énergie ΔE entre E_{LUMO} et E_{HOMO} fournit également des informations sur la réaction des molécules inhibitrices. Une molécule dure a une valeur élevée de ΔE , représente la nature difficile des molécules, alors qu'une molécule molle a une faible valeur de ΔE [83].

e. L'indice global d'électrophilicité (ω) :

L'indice global d'électrophilicité (ω) montre la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons. C'est une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une quantité supplémentaire de charge d'électrons provenant de l'environnement. [86]

f. Le nombre d'électrons transférés (ΔN) :

Le nombre d'électrons transférés " ΔN " présente l'efficacité d'inhibition générée par les électrons transférés des molécules inhibitrices à l'atome de fer. Selon Lukovitt et al., si la valeur de ΔN est inférieure à 3,6, alors l'efficacité inhibitrice augmente avec la capacité de libération d'électrons sur la surface du métal [83].

IV.3.4 Les résultats obtenus en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

(Benbouguerra, 2019) a étudié l'efficacité inhibitrice de quatre inhibiteurs (α -APD2, α -APD1, E-NDPIMA et E-NBANA) sur l'acier au carbone XC48 dans un milieu H_2SO_4 0.5M en utilisant la méthode DFT.

Elle a obtenu les résultats illustrés dans Tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres de chimie quantique obtenus pour les inhibiteurs étudiés [84].

Paramètres quantiques	α -APD2	α -APD1	E-NDPIMA	E-NBANA
E_{Tot} (eV)	-45082.06	-38555.84	-18796.17	-26402.13
E_{HOMO} (eV)	-4.816931	-5.060776	-5.084450	-5.076382
E_{LUMO} (eV)	-2.466309	-0.105308	-0.096075	-0.100822
ΔE_{GAP} (eV)	2.350622	4.955468	4.988375	4.975560
μ (Debye)	5.220860	4.523100	4.056470	4.480810
η (eV)	1.175311	2.477734	2.494187	2.487780
σ	0.570415	0.403595	0.400932	0.401965
χ (eV)	3.641620	2.583042	2.590263	2.588602
ω	5.641654	1.346413	1.345019	1.346755
ΔN	1.428720	0.891330	0.884003	0.886613

La structure moléculaire des inhibiteurs utilisés est donnée par la Fig. IV.5

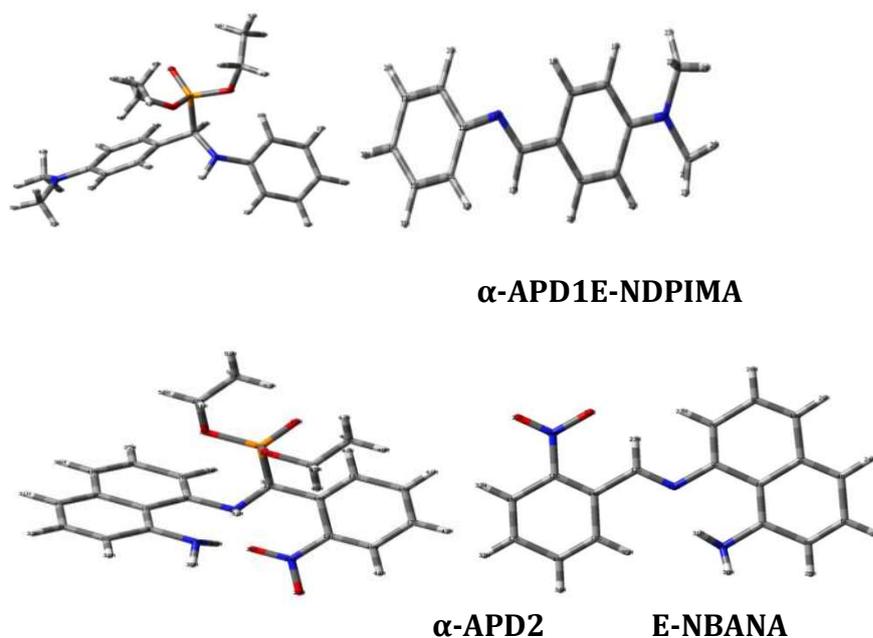


Figure IV.5 : Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs étudiés [84].

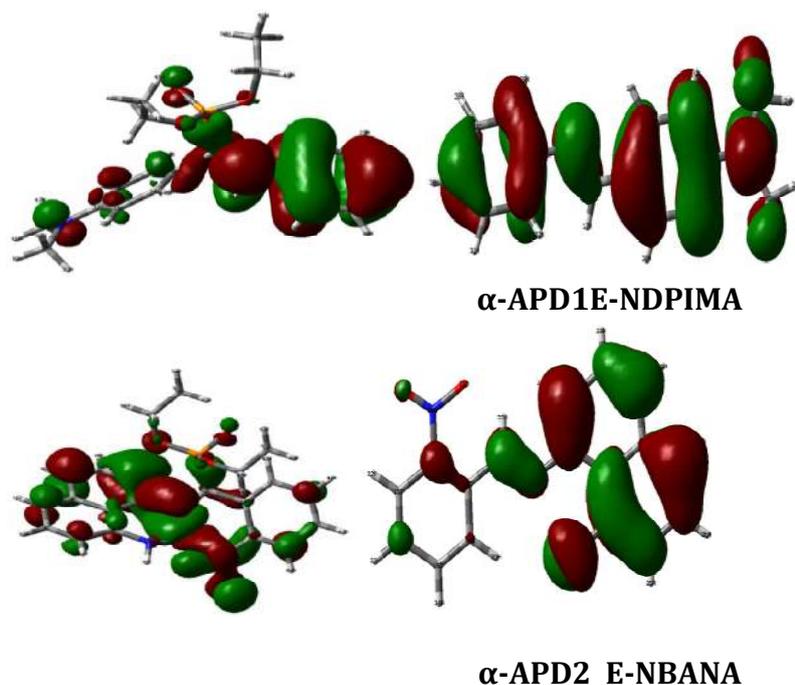


Figure IV.6: Orbitales moléculaires HOMO des inhibiteurs étudiés [84].

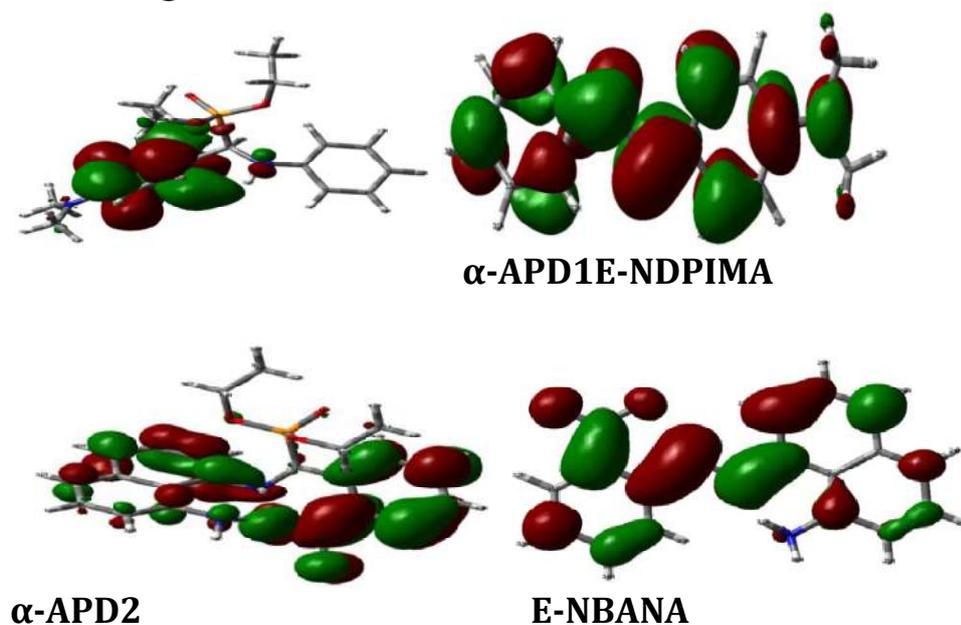


Figure IV.7 : Orbitales moléculaires LUMO des inhibiteurs étudiés [84].

La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est liée à la capacité de contribution des électrons d'un inhibiteur; les valeurs élevées d'EHOMO indiquent la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons aux molécules réceptrices appropriées. La distribution spatiale des électrons est déterminée par l'orbitale HOMO (Figure IV.6)[84].

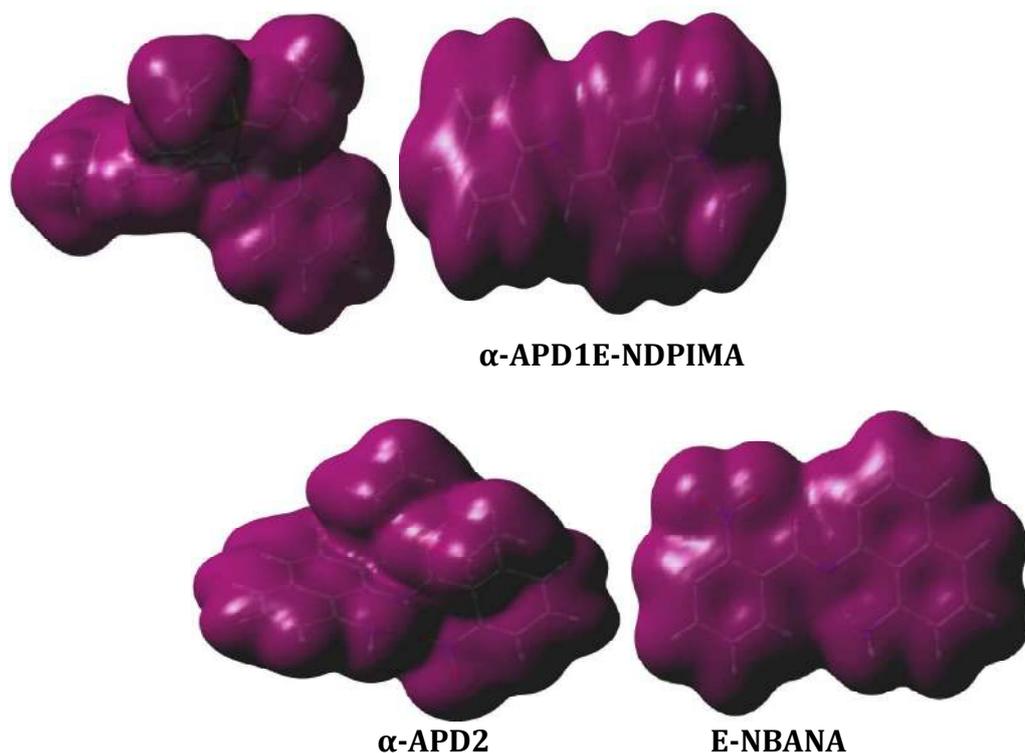


Figure IV.8: Distribution de la densité électronique totale des inhibiteurs étudiés [84].

La plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est associée à la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons et elle est liée en général à l'affinité des électrons (Fig. IV.7)

En se référant à la figure IV.8, l'interprétation des phénomènes révélés de cette figure indique que la densité électronique totale est distribuée tout autour des molécules étudiées [84].

IV.4 Méthode d'évolution d'hydrogène :

IV.4.1 Définition :

La présence d'atomes d'hydrogène dans un réseau cristallin métallique peut être extrêmement préjudiciable, conduisant à une perte de résistance mécanique et de ductilité. Il est généralement admis que l'hydrogène est d'abord adsorbé sur la surface métallique avant de pénétrer dans le réseau, où il diffuse sous forme ionique.

Les atomes d'hydrogène peuvent avoir diverses origines à savoir une corrosion électrochimique au cours de laquelle la réaction cathodique est traduite par proton-réduction. Une fois qu'ils ont pénétré le réseau cristallin, ils peuvent causer la fragilisation (les atomes d'hydrogène provoquent une perte marquée de la capacité de déformation plastique du métal, qui devient cassant) [87].

IV.4.2 Objectif de la méthode:

C'est une méthode largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion des matériaux, basée sur le fait que lors de la dissolution de l'acier, une partie égale d'hydrogène est produite en collectant l'hydrogène gazeux en évolution. La vitesse de corrosion peut être déterminée facilement et rapidement avec du matériel disponible dans la plupart des laboratoires. Une configuration commune est illustrée dans la figure IV.9 [88].

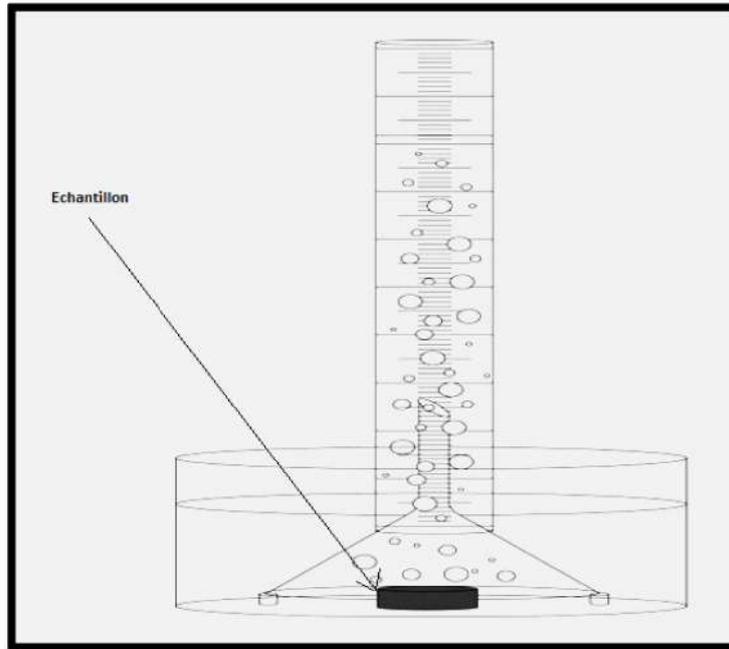


Figure IV.9 : Illustration schématique du montage pour la mesure du volume d'hydrogène dégagé [88].

IV.4.3 Méthode expérimentale :

Un échantillon est placé dans un bécher contenant la solution d'essai. Un entonnoir est placé sur l'échantillon, garantissant que tout l'hydrogène est collecté à la surface de l'échantillon ainsi que toutes les particules métalliques extraites au fond du bécher.

L'hydrogène recueilli par l'entonnoir est entré dans la burette et la solution d'essai a été progressivement transférée vers la burette. De cette manière, le volume d'hydrogène dégagé peut être facilement mesuré en lisant la position du niveau de solution d'essai dans la burette.

Le volume d'hydrogène mesuré peut être facilement converti en grammes de moles en utilisant les lois des gaz parfaits. En supposant que le nombre de moles d'hydrogène donné est égal au nombre de moles de l'acier dissous, la perte de poids ou le taux de perte de poids peut être calculé pour l'échantillon. [89]

IV.4.5 Résultats obtenus en utilisant la méthode d'évolution d'hydrogène :

En utilisant la méthode d'évolution d'hydrogène, nous pouvons déterminer la vitesse de corrosion et la perte de poids de l'échantillon d'acier car plus la quantité d'hydrogène excrété est élevée, plus la vitesse de corrosion est élevée.

Et nous pouvons aussi vérifier l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion par le calcul de la quantité d'hydrogène libérée.

(Ating, et al., 2010) ont utilisé la méthode d'évolution d'hydrogène pour étudier l'effet de différentes concentrations d'un inhibiteur sur la corrosion de l'aluminium dans un milieu acide 2M HCl à une température de 303 °K. [90]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.10.

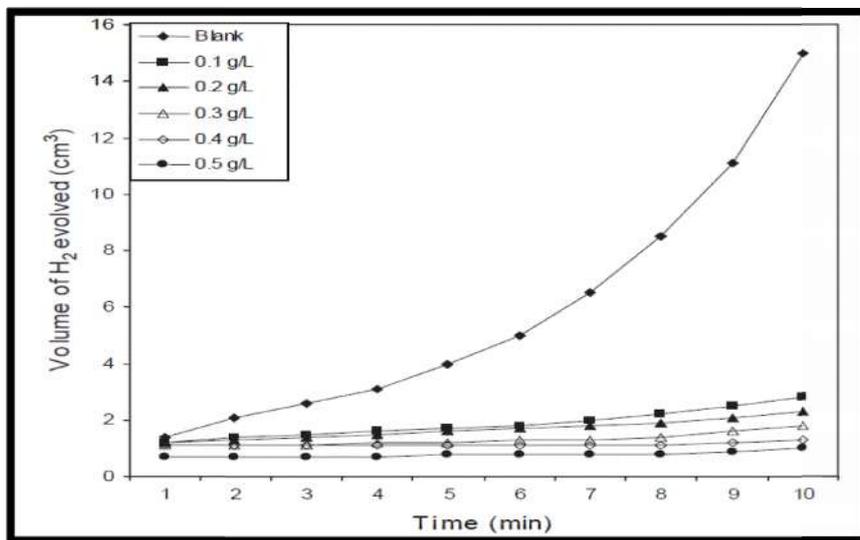


Figure IV.10 : Variation du volume de H₂ évolué en fonction du temps [90].

À partir du volume d'hydrogène gazeux dégagé par minute, l'efficacité d'inhibition (EI%) est calculée par l'équation IV.5.

$$EI (\%) = \left[1 - \frac{V_{Ht}^1}{V_{Ht}^0} \right] \times 100 \quad \text{Eq. (IV.5)}$$

Où :

V_{Ht}^1 : est le volume d'hydrogène dégagé au moment « t » pour une solution inhibée et V_{Ht}^0 est le volume d'hydrogène dégagé au temps « t » pour une solution non inhibée [90].

IV.5 La simulation dynamique moléculaire (MDS) :

IV.5.1 Définition :

La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique permettant de modéliser l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Elle est

particulièrement utilisée en sciences des matériaux et pour l'étude des molécules organiques, des protéines, de la matière molle et des macromolécules.

En pratique, la dynamique moléculaire consiste à simuler le mouvement d'un ensemble de quelques dizaines à quelques milliers de particules dans un certain environnement (température, pression, champ électromagnétique, conditions aux limites, ...) au cours du temps, dans le cadre de la mécanique newtonienne [91].

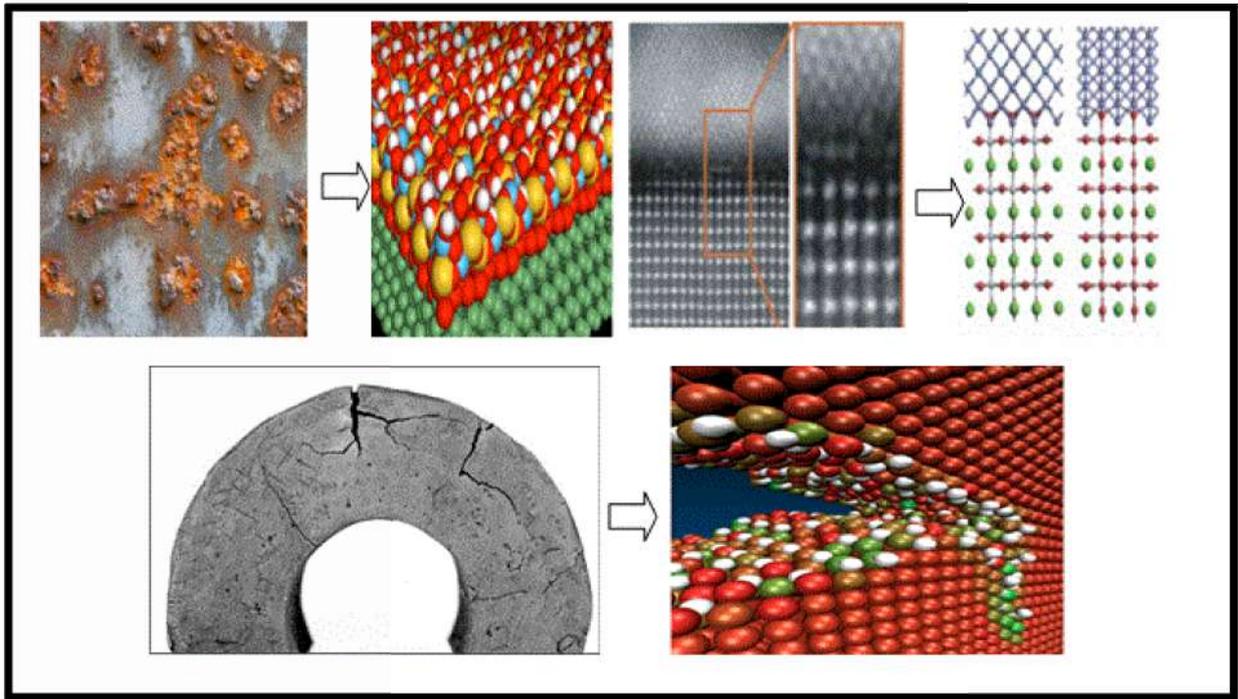


Figure IV.11 :La structure atomique de certains matériaux obtenue par MDS [91].

A travers figure IV.11, on constate que la structure atomique des matériaux évolue dans le temps sous l'effet de contraintes et des conditions extérieures.

IV.5.2 Principe de la méthode :

La simulation dynamique moléculaire (MDS) est utilisée dans le domaine de l'évaluation de la corrosion pour déterminer la position et la composition de l'adsorption de particules inhibitrices à la surface du métal d'une part, et pour calculer d'autre part les énergies d'adsorption et l'interaction entre les inhibiteurs et le fer [84].

Les équations IV. et IV.7 sont utilisées pour calculer l'énergie d'interaction ($E_{interaction}$) entre les molécules inhibitrices et l'acier :

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{acier} + E_{inh}) \quad \text{Eq. (IV.6)}$$

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{acier+solvant} + E_{inh}) \quad \text{Eq. (IV.7)}$$

E_{total} : l'énergie totale du système de simulation.

E_{acier} : l'énergie de la surface de l'acier.

$E_{\text{acier+solvant}}$: l'énergie de la surface de l'acier en présence des molécules de solvant.

E_{inh} : l'énergie de la molécule inhibitrice seule.

L'énergie de liaison (E_{liaison}) est la valeur négative de l'énergie d'interaction. $E_{\text{interaction}}$ (équations IV.6 et IV.7)[24].

$$E_{\text{liaison}} = - E_{\text{interaction}} \text{ Eq. (IV.8)}$$

IV.5.3 Résultats obtenus en utilisant la simulation dynamique moléculaire :

(Chafai, 2017) a utilisé la simulation dynamique moléculaire à l'aide du logiciel "Materials Studio 7.0" pour calculer les énergies d'adsorption et étudier l'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier au carbone Fe(100) en présence et en absence d'eau (solvant). La figure IV.12 illustre les résultats de cette méthode.

Tableau IV.4 indique les énergies d'interaction " $E_{\text{interaction}}$ " et de liaison " E_{binding} " entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe (100).

Tableau IV.4: Les énergies d'interaction " $E_{\text{interaction}}$ " et de liaison " E_{binding} " entre la molécule inhibitrice et la surface du Fe (100). [93]

Systems	$E_{\text{interaction}}$ (kJ mol ⁻¹)	E_{binding} (kJ mol ⁻¹)
Fe + Inhibiteur	- 646.307	646.307
Fe + Inhibiteur + Eau	- 896.984	896.984

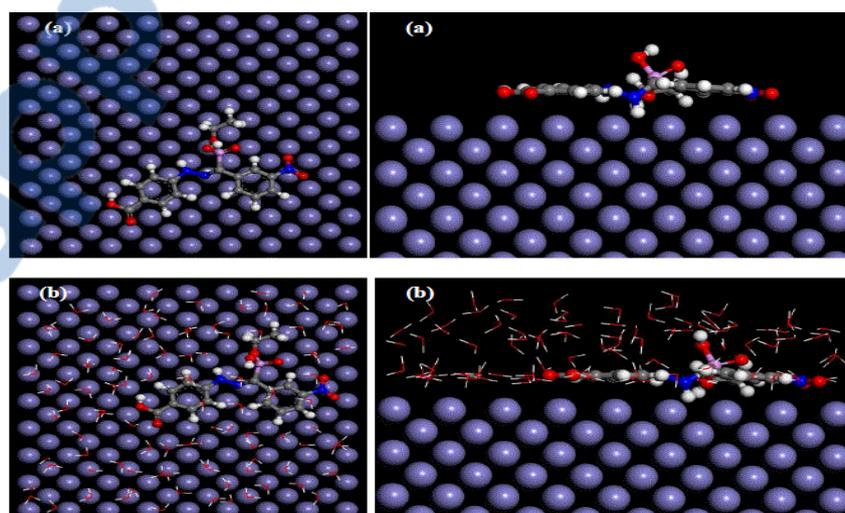


Figure IV.12 : Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface Fe(100) : (a) sans solvant et (b) en présence de l'eau[93].

A travers la figure IV.12, on remarque que la molécule inhibitrice s'adsorbe sur la surface de Fe(100) dans une orientation presque horizontale dans des solutions aqueuses. Ceci indique que les molécules inhibitrices adsorbées recouvrent bien la surface du fer par la formation de la couche de blocage horizontale sur la surface de l'acier au carbone [93].

Les résultats des valeurs de l'énergie moléculaire illustrés par le Tableau IV.4 montrent que la valeur négative de l'énergie d'interaction(-646,307 kJ mol⁻¹) entre les molécules inhibitrices et les atomes de fer indique la spontanéité du processus d'adsorption. L'énergie d'interaction négative et l'énergie de liaison plus élevée entre une molécule d'inhibiteur et une surface métallique conduisent à une interaction inhibiteur/surface plus stable [93].

IV.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté de nouvelles méthodes d'évaluation de la corrosion, bien qu'elles s'avèrent des méthodes indirectes liées principalement à l'énergie libérée par les atomes et molécules inhibitrices ainsi que l'énergie d'interaction entre ces dernières.

Alors que le domaine de la recherche relatif à l'inhibition de la corrosion ne cesse d'évoluer, de même les méthodes d'évaluation de la corrosion sont en évolution abondante pour une meilleure compréhension du processus de corrosion.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE :

L'évaluation de la corrosion est une étape très importante dans la protection des armatures des ouvrages en béton armé ; de ce fait, plusieurs études ont été menées afin de comprendre les mécanismes d'inhibition de la corrosion, et également de protection contre la corrosion afin de remédier à ce problème.

L'objectif principal de notre travail est de présenter les différentes méthodes utilisées pour détecter ou évaluer la corrosion et les techniques utilisées pour protéger les armatures de béton de manière simple et compréhensible.

En première étape, nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour protéger les armatures de l'exposition à des facteurs environnementaux nocifs, tels que :

- Protection cathodique, qui se décompose en deux techniques : soit au moyen d'une anode sacrificielle en alliage directement connectée à l'armature, soit en appliquant un courant imposé par un générateur électrique placé entre l'anode et l'armature. Bien que cette méthode donne des résultats prometteurs, son application reste très délicate et demande une inspection quotidienne et une main d'œuvre spécialisée.
- Protection par revêtement comme la galvanisation (en enduisant le métal de zinc ou de chrome) ou par les revêtements de la surface du béton (les peintures, les lasures, les revêtements minces, les revêtements d'imperméabilité, enduits de façade).
- Protection par inhibiteurs (organiques, minéraux, ou bien verts) qui sont mélangés avec du béton afin de former un film protecteur contre la corrosion sur la surface d'armature, ou bien imprégnés sur le parement durci du béton.

En effet, les mesures non-destructives sont d'une importance majeure afin de détecter l'amorçage de la corrosion, car dans cette phase les dégradations ne sont pas visibles, du coup, la prévention demeure une alternative intéressante afin d'éviter des coûts supplémentaires de réfection. La méthode la plus répandue étant la surveillance du potentiel à circuit ouvert ou potentiel de corrosion, aussi, la mesure de la résistivité du béton, mesure de résistance de polarisation, méthode d'impulsion galvanostatique, et mesure du bruit électrochimique, et d'autres méthodes déjà présentées.

En second lieu, les méthodes d'évaluation de la corrosion couramment utilisées à citer, les méthodes expérimentales gravimétriques (perte de masse) et électrochimiques ont été présentées, tout en abordant l'historique de l'application de ces méthodes.

En outre, l'identification de la morphologie de la structure surfacique du métal en absence et en présence de produits protecteurs a été introduite, ce qui permet une meilleure analyse de l'effet protecteur et la détection des substances adsorbées en surface traitée. Ces phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de ségrégation induites par la corrosion modifient la composition chimique et physique des surfaces en acier. Dans cette optique les méthodes d'analyse de surface fournissent des informations au niveau microscopique sur la topographie des surfaces étudiées, ainsi que leurs propriétés chimiques, ce qui permet d'étudier l'influence de la composition chimique des inhibiteurs sur la surface de l'acier..

Dans le cadre des études de la corrosion, de nouvelles méthodes sont actuellement utilisées, nous avons présenté quatre méthodes récemment utilisées dans le domaine de l'évaluation de la corrosion :

- la chromatographie à échange d'ions(chromatographie ionique)qui est basée sur l'identification des ions et qui est généralement utilisée pour séparer les ions des inhibiteurs organiques afin de vérifier qu'ils ne contiennent pas des matières nocives,
- la théorie de la densité fonctionnelle(DFT) qui permet de déterminer la structure moléculaire d'un inhibiteur et vérifier son efficacité par le calcul des paramètres chimiques quantiques,
- la méthode d'évolution d'hydrogène qui est utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion et pour calculer l'efficacité inhibitrice par le volume d'hydrogène dégagé de l'échantillon pendant l'expérience,
- la simulation dynamique moléculaire (MDS) qui est utilisée pour déterminer la position et la composition de l'adsorption des particules inhibitrices à la surface du métal et pour calculer les énergies d'adsorption et d'interaction entre les inhibiteurs et le fer.

Chacune de ces méthodes a des spécifications bien déterminées et des domaines d'utilisation appropriées. De ce fait, les chercheurs ne cessent de développer d'autres méthodes plus performantes afin de minimiser les dégâts dus à la corrosion.

Perspectives :

Le domaine de la corrosion des armatures est très vaste, ce phénomène cause des dégradations majeures dans les structures en béton armé, de ce fait, l'évaluation quantitative de la corrosion demande de suivre des techniques assez avancées. Comme

perspectives, on propose d'étudier les modes de réparation des structures affectées par la corrosion et l'évaluation du degré de dégradation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ndzana Akongo, G., & Tchoumi, S. (2007). "*Réhabilitation des ouvrages en béton armé dégradés par la corrosion des armatures*". Mémoire pour obtenir un Diplôme des Professeurs des lycées d'Enseignement Technique 2ème grade, Université de Douala(Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique), Cameroun.
- [2] Zaki, A., Chai, H. K., Aggelis, D. G., & Alver, N. (2015). "Non-Destructive Evaluation for Corrosion Monitoring in Concrete: A Review and Capability of Acoustic Emission Technique". (V. M. Passaro, Éd.) *Sensors*, 15(8), 19069–19101.
doi:10.3390/s150819069
- [3] Vervisch-Fortuné, I. (2009). *Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion*. thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [4] Benbrahim, A., & Mekami, M. E. (2017). *Etude cinétique de l'inhibition de la corrosion des armatures : influence de la température et du temps d'immersion*. Mémoire de Master en Génie Civil, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- [5] Habashi, F. (2019). History of corrosion research. *Historical Metallurgy*, 96(1064), pp. 88-94.
- [6] Muralidharan S., (2000), Saraswathy V., Thangavel K., Srinivasan S., Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete, *Journal of Applied Electrochemistry*, (30) 1255-1259.
- [7] Raharinaivo, A., Arliguie, G., Chaussadent, T., Grimaldi, G., Pollet, V., & Taché, G. (1998). *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*. (P. d. Chaussées, Éd.)
- [8] Bensabra, H. (2016). *Cours de Corrosion et Protection des Métaux*. cour, Université de Jijel, Génie des Matériaux, Algérie.
- [9] *Troubleshooting and mitigation of corrosion by cathodic protection technique*. (2018). Consulté le 08 11, 2020, sur Marcepinc:
<https://marcepinc.com/blog/troubleshooting-and-mitigation-of-corrosion-by-cathodic-protection-technique>.
- [10] Taché, G. (4, avril 2017). *Le béton : la pollution par les chlorures*. Consulté le Aout 17, 2020, sur Le STRRES:
http://www.strres.org/le_beton_la_pollution_par_les_chlorures-253fr.php
- [11] So`ylev, T.A., Richardson, M.G. (2006). Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art. report, Turquie

- [12] sail, L. (2013). *Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé*. Thèse de doctorat, Université Aboubekrbelkaid, Tlemcen, Algérie.
- [13] Morris, W., Vico, A., & Vázquez, M. (2003). The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete. *Journal d'électrochimie appliquée*(33), 1183 - 1189.
- [14] Pascale, B. (2005). *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique : caractérisation par technique électrochimique*. thèse de doctorat en Génie des matériaux, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.
- [15] Bouali, I. (2018). *Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications*. thèse de doctorat, UNIVERSITE CADI AYYAD, Marrakech.
- [16] Chakri, S. (2015). *Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*. thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France .
- [17] Sebouai, O., & Benmesmoudi, M. S. (2017). *Etude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse : influence de la température*. Mémoire de Master en Génie civil, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- [18] Khoukhi, F. (2007). *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)*. Mémoire de Magister, Université M'Hamad Bougara, Boumerdes, Algérie.
- [19] Ali Mghit, B., & Zaoui, O. (2018). *synthèse des pyrazoles 3,5-disubstitués à partir des chalcones : Application à l'inhibition de la corrosion en milieu acide*. Mémoire de Master, Université de Saida-Dr Moulaay Tahar, Algérie.
- [20] Saadoune, S. (2010). *synthèse et caractérisation d'inhibiteur Bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction*. Université Farhat Abbas. Setif, Algérie: 91.

- [21] Chinogurei, C. (2018). *Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium*. Mémoire Master en Génie Chimique, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [22] Harzallah, W. (2006). *Préparation et caractérisation de dépotes composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organique*. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider , Biskra, Algérie.
- [23] Hassoune, M. (2018). *Amorçage de la corrosion des armatures dans le béton exposé au milieu marin : prédiction et prévention par inhibition*. thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, algérie.
- [24] Ouksel-Lahmidi, L. (2018). *Synthèse, Propriétés spectrales, Efficacité inhibitrice de corrosion et Activité biologique d'une série d' α -Hydroxyphosphonates : étude expérimentale et théorique*. thèse de doctorat, Université Farhat Abbas Setif-1, Algérie.
- [25] Boussahoua, Y., & Kenai, S. (2016). *Application des techniques non destructives pour l'inspection et le diagnostic de structures en béton armé dégradé : cas d'études*. Consulté le 07 19, 2020, sur ResearchGate:
https://www.researchgate.net/publication/292318052_Application_des_techniques_non_destructives_pour_l%27inspection_et_le_diagnostic_de_structures_en_beton_arme_degrade_cas_d%27etudes
- [26] *Evaluation de l'activité de corrosion des armatures par le relevé de potentiel de corrosion*. (2013). Consulté le 07 19, 2020, sur AusculTECH:
http://auscultech.com/docs/03_Bulletin_auscultech-Juillet_2013.pdf
- [27] *Mesure du potentiel à l'aide d'une roue à électrode*. (s.d.). Consulté le 07 19, 2020, sur FHWA Information Systems:
https://fhwaapps.fhwa.dot.gov/ndep/images/content/HCP_43.png
- [28] Bensalem, S. (2018). *Conception de la qualité et de la pathologie des constructions*. Consulté le 07 11, 2020, sur TELUM:
<http://www.telum.umc.edu.dz/course/info.php?id=995&lang=es>
- [29] L'hostis, V., Raharinaivo, A., & Taché, G. (2009, 06 10). Corrosion des armatures dans les bétons-Exemples et actions. *Techniques de l'ingénieur*. doi:193.194.76.5
- [30] Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion. (2003). *AFGC (Association Française de Génie civil)*.

- [31] Mai-Nhu, J. (2015). Corrosion des armatures : intérêt des inhibiteurs de corrosion et méthodologies pour le suivi durant la vie de l'ouvrage. *CERIB : études et recherches*.
- [32] De-Carufel, S. (2020, Mai 27). *What Is the Half-Cell Potential Test?* Consulté le 07 20, 2020, sur GIATEC: <https://www.giatecscientific.com/education/what-is-the-half-cell-potential-test/?fbclid=IwAR2ds-YLzhV5QrPULYOmFMychlu0eiPTRUwQcg4XifQe965-0zQx29FvHCg>
- [33] *Profometer Corrosion - Half Cell Potential Meter*. (s.d.). Consulté le 07 20, 2020, sur PCTE(Papworths construction testing equipment): <https://www.pcte.com.au/profometer-corrosion>
- [34] Nguyen, N. T. (2014). *Évaluation non destructive des structures en béton armé*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France.
- [35] *Appareil de mesure de la résistivité*. (s.d.). Consulté le 07 21, 2020, sur Sols mesures: <http://www.sols-mesures.com/?product=appareil-de-mesure-de-la-resistivite-resipod>
- [36] *Tomographie électrique*. (s.d.). Consulté le 07 20, 2020, sur Gexplore: <https://www.gexplore.fr/fr/tomographie-electrique>
- [37] Garcia, S. (2017). *Caractérisation de l'état de corrosion des aciers dans le béton par catographie de potentiel*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [38] Dubravka, B., Dunja, M., & Dalibor, S. (s.d.). *Non-destructive corrosion rate monitoring for reinforced concrete structures*. Consulté le 07 21, 2020, sur 15th World Conference on Nondestructive Testing: <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn642/idn642.htm>
- [39] Girija, S., U.Kamachi, M., & Baldev, R. (2019). Electrochemical noise as nondestructive évaluation technique for understanding and monitoring corrosion. Dans S. Raman, R. Baldev, M. U.Kamachi, & S. Prabhakar (Éds.), *Non-destructive evaluation of corrosion and corrosion-assisted cracking*. The American Ceramic Society. doi:10.1002/9781118987735
- [40] Liang, M. T., & Su, P. J. (2001). Detection of the corrosion damage of rebar in concrete using impact-echo method. *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1427-1436. doi:10.1016/S0008-8846(01)00569-5

- [41] Šamárková, k., Chobola, Z., & Štefková, D. (s.d.). The corrosion status of reinforced concrete structure monitoring by impact-echo method. *Advanced Materials Research, 875-877*, pp. 445-449. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.445
- [42] *ImpulseRadar crossOver CO1760 cart with RTK GPS*. (2019). Consulté le 07 21, 2020, sur impulseRADAR: https://impulseradargpr.com/impulseradar-crossover-co1760-cart-with-rtk-gps-900x900_72dpi/
- [43] *Thermographie infrarouge*. (s.d.). Consulté le 07 21, 2020, sur Calfeutrage: <https://calfeutragemjmetfils.com/thermographie-infrarouge/>
- [44] Sail, L., Ghomari, F., Khelidj, A., Bezzar, A., & benali, O. (2011). La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier. *Lebanese Science Journal, 14(1)*, 87-106.
- [45] Doudi, O., & Brix Gormat, M. (2019). *Application du thiocyanate de potassium dans l'inhibition de la corrosion des armatures dans le béton*. Mémoire de Master en génie civil, Université AbouBekr belkaid , Tlemcen, Algérie.
- [46] Larabi, L. (2004). *Etude électrochimique du comportement du poly(4-Vinypyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide*. thèse de doctorat, Université Abou Bekr belkaid , Tlemcen, Algérie .
- [47] Rakanta, E., Zafieropoulou, T., & Batis, G. (2013). Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor. *Construction and Building Materials, 44*, pp. 507-513. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.30
- [48] Andrad, C., & Alonso, C. (s.d.). Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures, 37*, pp. 623–643.
- [49] *Electrochemical methods for corrosion testing*. (2020, 7 21). Récupéré sur Corrosion Doctors: <https://corrosion-doctors.org/Electrochem/Introduction.htm>
- [50] Cheriyaedath, S. (s.d.). *Electrochemical analysis*. Consulté le 07 22, 2020, sur News Medical : lifesciences: <https://www.news-medical.net/life-sciences/Electrochemical-Analysis.aspx?fbclid=IwAR2Xpc4Ab3beZXP94StCaW0D55MfhBlpxodYTPC69D2dm6DhX3WP2zZ68a0>
- [51] *Electrochemical Measurement/Analysis of Corrosion Mechanism*. (s.d.). Consulté le 07 21, 2020, sur JFE Techno-Research Corporation: <https://www.jfe-tec.co.jp/en/tech-consul/weatherability->

- 06.html?fbclid=IwAR1ZUKooY0UP5brVZgRgco7YQ8G0jV1dtNDE6MIWbySlBU7-k3mjR4imb58
- [52] *Open circuit potential vs. time.* (s.d.). Consulté le 07 22, 2020, sur BASI: https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CPot/ocp
- [53] Champagne, S. (2018). *Etude des mécanisme de dégradation par méthode électrochimique de métaux biodégradables pour leurs utilisation dans les voies urinaires.* Mémoire de Maîtrise, Université Laval, Québec, Canada.
- [54] Bensabra, H. (2016). *Cours de Corrosion et Protection des Métaux.* cour, Université de Jijel, Génie des Matériaux, Algérié.
- [55] Krulic, D. (1993). *Aperçu des méthodes électrochimiques couremment utilisées.* Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [56] Telegdi, J., Shaban, A., & Vastag, G. (2018). Biocorrosion—Steel. *Encyclopedia of interfacial chemistry*, pp. 28-42. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7
- [57] Ropital, F. (2011). Environmental degradation in hydrocarbon fuel processing plant: issues and mitigation. *Advances in clean hydrocarbon fuel processing*, pp. 437-462. doi:10.1533/9780857093783.5.437
- [58] Constantin, F. (2011). *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement.* thèse de dortocat, Université de Pitesti, Roumanie.
- [59] *Surface Analysis.* (2017, December 4). Consulté le juillet 22, 2020, sur corrosionpedia: <https://www.corrosionpedia.com/definition/4348/surface-analysis>
- [60] *L'étude des phénomènes de corrosion.* (s.d.). Consulté le juillet 22, 2020, sur analyses et surface: <https://www.analyses-surface.com/L-ETUDE-DES-PHENOMENES-DE-CORROSION.html>
- [61] Hélie, M. (s.d.). *Matériaux métalliques phénomène de corrosion.* Consulté le juillet 22, 2020, sur CEFRACOR: <https://www.cefracor.org/fr/file/44/download?token=KSUuMJeZ>
- [62] Derfouf-Talbi, H. (2019). *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorydrique 1M.* thèse de doctorat, Université Abou Bekr belkiad, Tlemcen, Algérie.
- [63] *Microscopie électronique à balayage.* (2020, juin 08). Consulté le juillet 22, 2020, sur Wikipédia:

- http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage&oldid=171810296.
- [64] *Microscopie électronique en transmission (TEM) et Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)*. (s.d.). Consulté le juillet 22, 2020, sur EAG Laboratories: <https://www.eaglabs.fr/cm/tem-stem.html>
- [65] *Microscopie optique*. (s.d.). Consulté le 07 22, 2020, sur GeoRessources: <https://georessources.univ-lorraine.fr/fr/content/microscopie-optique>
- [66] Benali, O. (2007). *Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides*. thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Bekaid, Tlemcen, Algérie.
- [67] Bellal, Y. (2019). *Synthèse et caractérisation physicochimique de basse de schiff : application dans la protection contre la corrosion des armatures du béton*. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie.
- [68] Azizi, F. (2016). *Etude de lélectrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co*. thèse de doctorat, Univesité Ferhat Abbas-setif-1, Algérie.
- [69] Djoudi, A. (2009). *Etude de l'effet barrière de diffusion à l'interface métal/silicium pour des couches minces préparées par voie électrochimique et par PVD sur des substrats Si(111), Si(110) et Si(100)*. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie.
- [70] Jamil, H. E., Montemor, M. F., Boulif, R., Shrirri, A., & Ferreira, M. G. (2003). An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete. *Electrochimica Acta*, 48, 3509-3518. doi:10.1016/S0013-4686(03)00472-9
- [71] Elshami, A., Bonnet, S., Khelidj, A., & Sail, L. (2018). Effectiveness of corrosion inhibitors in simulated concrete pore solution. *European journal of environmental and civil engineering*, 2116-7214. doi:10.1080/19648189.2018.1500309
- [72] Elshami, A. ,, Bonnet, S., Khelidj, A., & Sail, L. (2016). Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete. *European journal of environmental and civil engineering*, 2116-7214. doi:10.1080/19648189.2016.1139507

- [73] Al-Senani, G. (2015). The use green leafy vegetables extracts as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *World applied science journal*, 33(10), 1659-1666. doi:10.5829/idosi.wasj.2015.33.10.10133
- [74] Bonzom, R. (2017). *mesure des cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 : nouvelles approches expérimentales de l'endommagement en fonction des condition environnementales*. thèse de doctorat, Université Bourgogne, France.
- [75] Hamani, H. (2015). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff*. thèse de doctorat, Université Ferhat Abass-Setif-1, Algérie.
- [76] *Chromatographie*. (s.d.). Consulté le 07 22, 2020, sur Futura Sciences: <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-chromatographie-1982/>.
- [77] *Chromatographie*. (2020, mai 10). Consulté le juillet 22, 2020, sur Wikipédia: <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Chromatographie&oldid=170681193>.
- [78] *Chromatographie à échange d'ions*. (2019, septembre 13). Consulté le juillet 23, 2020, sur Wikipédia: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Chromatographie_%C3%A0_%C3%A9change_d%27ions&oldid=162642137
- [79] Cheriyeath, S. (2018). *How Does Ion Exchange Chromatography Work?* Consulté le juillet 23, 2020, sur News medical: <https://www.news-medical.net/life-sciences/How-Does-Ion-Exchange-Chromatography-Work.aspx>
- [80] Ladram, A., & Camus, G. (2012, mai 15). *La chromatographie*. Consulté le juillet 23, 2020, sur Planet-Vie: <https://planet-vie.ens.fr/thematiques/manipulations-en-laboratoire/la-chromatographie>
- [81] Vololonirina, O. M. (2011). *"Contribution à l'évaluation des capacité des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé"*. thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [82] *Théorie de la fonctionnelle de la densité*. (2020, mars 25). Consulté le juillet 23, 2020, sur Wikipédia:

- http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9&oldid=168783964
- [83] Verma, D. K. (2018). *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing corrosion inhibitors in aqueous phase*. doi:10.5772/intechopen.78333
- [84] Benbouguerra, K. (2018). "Synthèse, caractérisation, mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de corrosion et des propriétés biologique d'une nouvelle série de dérivés α -aminophosphonates : étude expérimentale et théorique". thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Algérie.
- [85] Ghames, A. (2017). "Synthèse, Caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique des dérivés du 4,4'-diaminobenzul et de leurs complexes métalliques". thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Algérie.
- [86] Hamani, H. (2015). "Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff". thèse de doctorat, Université Ferhat Abass-Setif-1, Algérie.
- [87] Audisio, S. (2007). "Le livre multimedia de la corrosion" (éd. 2e édition). (I. Lyon, Éd.)
- [88] Feyerabend, F. (2014). "In vitro analysis of magnesium corrosion in orthopaedic biomaterials. *Biomaterials for bone regeneration*", pp. 225-248. doi:10.1533/9780857098104.2.225
- [89] Song, G., Atrens, A., & St-John, D. (2001). "An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate og magnesium alloys". Dans J. N. Hryn (Éd.), *Magnesium Technology* (pp. 255-262). doi:10.1002/9781118805497
- [90] Ating, E., Umoren, S., Udousoro, I. I., Ebenso, E. E., & Udoh, P. A. (2010). "Leaves extract of annas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solution". *Green chimistry letters and reviews*, 3(2), pp. 61-68. doi:10.1080/17518250903505253
- [91] *Dynamique moléculaire*. (2020, aout 14). Consulté le aout 17, 2020, sur Wikipédia:
https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Dynamique_mol%C3%A9culaire&oldid=173819491

- [92] Hémerlyck, A. (2015). "*Méthodes cinétiques atomistique : Dynamique moléculaire, monte carlo cinétique, cinétique chimique*". cour, Université Toulouse, France.
- [93] Chafai, N. (2017). "*Synthèse de nouvelle molécules hydrazino-phosphonates : étude expérimentale, calculs quantiques, simulation numérique de la convection naturelle thermique et de la dynamique moléculaire, et application à l'inhibition de la corrosion*". thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-1, Algérie.