

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade de DOCTEUR EN SCIENCES**

En : Génie Civil

Spécialité : Matériau Béton

Par : HASSOUNE Mohammed

Sujet

AMORÇAGE DE LA CORROSION DES ARMATURES DANS LE BÉTON EXPOSÉ AU MILIEU MARIN : PRÉDICTION ET PRÉVENTION PAR INHIBITION

Soutenue publiquement, le **21 / 06 / 2018**, devant le jury composé de :

M. GHOMARI Fouad	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M. BEZZAR Abdelillah	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{lle} SAIL Latéfa	MCA	Univ. Tlemcen	Co- Directeur de thèse
M. AÏT-MOKHTAR Karim	Professeur	Univ. La Rochelle	Examineur
M. MOULI Mohamed	Professeur	ENP Oran	Examineur
M. HAREK Yahia	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur

REMERCIEMENTS

Je souhaite à travers ces lignes remercier les personnes qui m'ont aidé et soutenu afin de mener à bien ce travail de thèse effectué au sein du laboratoire Eau et Ouvrages dans leur Environnement (E.O.L.E) à l'Université Abou Bekr Belakaid de Tlemcen.

En premier lieu, j'exprime toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur A. BEZZAR, Professeur à l'université de Tlemcen, pour la patience qu'il a su porter à mon égard, pour sa très grande disponibilité, ainsi que pour ses conseils qui m'ont permis d'avancer et d'aller au terme de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Mademoiselle L. SAIL, Docteur à l'université de Tlemcen, pour sa collaboration et sa contribution à l'encadrement de cette thèse. Je la remercie également pour avoir su partager son expérience qui a permis le démarrage de ce travail.

Un très grand merci à Monsieur F. GHOMARI, Professeur à l'université de Tlemcen, pour ses remarques constructives et ses diverses suggestions, ainsi que pour son support moral et ses conseils qui m'ont permis chaque fois de passer les moments difficiles. Je tiens à le remercier également d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. KHELIDJ, Directeur du laboratoire GeM-IUT de Saint Nazaire, qui m'a permis d'effectuer un stage au sein de son laboratoire. Merci à toute son équipe de recherche pour m'avoir accueilli dans les meilleures conditions qu'il soient.

Je tiens à remercier cordialement Messieurs A. AÏT MOKHTAR, Professeur à l'université de La Rochelle, M. MOULI, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Oran, et Y. HAREK, Professeur à la Faculté des Sciences de l'université de Tlemcen, qui m'ont fait l'honneur d'analyser et d'examiner ce modeste travail.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans évoquer de l'impact des magnifiques sourires portées quotidiennement par mes coéquipiers à l'université de Tlemcen, avec qui j'ai passé des moments agréables. Merci à eux et à tous les techniciens du laboratoire de génie civil pour l'ambiance amicale et pour l'aide qu'ils m'ont apportée à tout moment.

Je n'oublie pas non plus tous mes collègues de travail à l'Algérienne Des Autoroutes "ADA" à qui j'exprime reconnaissance et amitié pour leur soutien et pour la motivation qu'ils ont su m'apporter pour mener à bien ce travail.

À mes chers parents
À ma femme et ma petite princesse "HADIL"
À mes frères et sœurs et leurs enfants

RÉSUMÉ

La corrosion de l'acier d'armature est un phénomène récurrent dans les ouvrages en béton armé; elle se produit principalement en environnement marin, suite à la pénétration des ions chlorures au sein du béton. Ce phénomène réduit de manière significative la durée de vie de ces ouvrages, en se traduisant par des conséquences structurelles et financières importantes. Pourtant, la corrosion ne peut avoir lieu que lorsqu'une quantité des chlorures atteint une valeur seuil au voisinage des armatures dite "concentration critique en chlorures, (Ccrit)". Dès lors, débute la détérioration de la couche passive protectrice initialement formée à la surface de l'acier grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton. À ce moment, la corrosion s'amorce et débute la phase de sa propagation. En conséquence, la valeur de la (Ccrit) est considérée comme un paramètre fondamental pour la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé exposées aux chlorures; ainsi, son augmentation permet l'augmentation de la durabilité de ces structures. Toutefois, il n'existe aucun consensus du point de vue de cette quantité (Ccrit), qui reste largement discutée jusqu'à l'heure actuelle, du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres liés aux matériaux, aux conditions expérimentales et aux techniques utilisées pour sa détermination.

Dans ce contexte, une première partie de ce travail a été portée sur la détermination de la valeur de (Ccrit) permettant de mieux prédire la durabilité des structures en béton armé, réalisées à base de matériaux locaux, et exposées au milieu marin méditerranéen. Pour suivre le processus d'amorçage de la corrosion, une campagne d'essais électrochimiques a été réalisée d'une part, sur des échantillons en acier au carbone immergés dans une solution alcaline simulant la solution des pores du béton; et d'autre part, sur des éprouvettes en béton armé afin de mieux simuler les conditions réelles des structures en béton armé exposées aux chlorures. En outre, bien que de nombreux travaux de recherche ont montré l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour lutter contre la corrosion induite par les chlorures, l'effet de ces derniers sur la valeur de la (Ccrit) est encore mal connu, malgré l'importance du sujet. Conséquemment, une deuxième partie de ce projet visait à évaluer l'effet d'un composé organique à base d'alkanolamines (DMEA) et deux autres à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4), en vue d'augmenter la (Ccrit), dans le but d'améliorer la durabilité du béton armé face à l'environnement marin. De plus, une caractérisation des bétons utilisés a été effectuée afin d'évaluer l'impact de ces trois composés (DMEA , Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. La pénétrabilité du DMEA utilisé comme inhibiteur migrateur à travers le béton durci, a été également étudiée et discutée.

Selon les résultats obtenus, la concentration critique en chlorures (Ccrit) dans la solution alcaline simulant le béton, est estimée à environ 0,5, exprimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, tandis que, celle déterminée en éprouvettes du béton armé, est estimée à environ 0,66 %, exprimée en pourcentage en masse d'ions chlorures rapportée à la masse du ciment. Ainsi, cette (Ccrit) est augmentée en présence des trois composés testés dans la présente étude (DMEA , Na_3PO_4 et K_2HPO_4). Cela pourrait être attribué au renforcement de la couche passive protectrice par les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier. En outre, il a été mis en évidence que la présence de ces trois composés dans l'eau de gâchage, n'a pas d'effets significatifs sur les performances du béton. Enfin, il a été montré que le pouvoir protecteur du DMEA appliqué comme inhibiteur migrateur sur la surface du béton durci, n'est pas suffisant pour la protection de l'acier contre la corrosion, malgré son efficacité approuvée comme inhibiteur adjuvant dans le béton frais. Dans ce dernier cas, le DMEA diminue fortement la vitesse de corrosion de l'acier au carbone, du fait de sa chimisorption sur les sites actifs, principalement les zones anodiques, conduisant ainsi à la formation d'un film passif capable de renforcer la couche protectrice préalablement formé grâce à la solution alcaline des pores du béton.

Mots clés : Acier, béton, chlorures, durabilité, seuil d'amorçage, inhibiteurs de corrosion

ABSTRACT

Corrosion of reinforcing steel is a recurrent phenomenon in reinforced concrete structures; it occurs mainly in marine environment, following the penetration of chloride ions through the concrete cover. This phenomenon significantly reduces the service life of these structures, resulting in significant structural and financial consequences. Otherwise, the corrosion can take place only when the amount of chloride ions reaches a threshold value in the vicinity of reinforcing steel, called "critical chloride concentration, (Ccrit)". Since then, begins the deterioration of the protective passive layer initially formed on the steel surface, resulting from the high alkalinity of concrete pore solution. At this moment, the corrosion is initiated and begins the propagation phase. Consequently, the value of (Ccrit) is considered as a fundamental parameter for the prediction of the service-life of reinforced concrete structures exposed to chlorides; thus, the increase of this value allows the increase of the durability of these structures. However, there is no consensus about this amount (Ccrit), which is widely discussed until now, due to its dependence on many parameters related to materials, experimental conditions and methods used for its determination.

In this context, a first part of this work was focused on determining a reliable value of (Ccrit), to better predict the durability of reinforced concrete structures performed using local materials, and exposed to Mediterranean marine environment. For monitoring the corrosion initiation process, an electrochemical test campaign was carried out on the one hand, on carbon steel samples immersed in an alkaline solution simulating the concrete pore solution; and on the other hand, on reinforced concrete specimens in order to better simulate the real conditions of reinforced concrete structures exposed to chlorides. Furthermore, although many researches have shown the effectiveness of corrosion inhibitors to fight against chloride-induced corrosion, the effect of these compounds on the value of (Ccrit) is still poorly known, despite the importance of the subject. Consequently, a second part of this work aimed to evaluate the effect of an organic compound based on alkanolamines (DMEA) and two others based on phosphate (Na_3PO_4 and K_2HPO_4), in order to increase the (Ccrit), and thus improving the durability of reinforced concrete in the marine environment. In addition, a characterization of the concretes used was carried out to evaluate the impact of these three compounds (DMEA, Na_3PO_4 and K_2HPO_4) on the properties of fresh and hardened concrete. The penetrability of DMEA as migratory inhibitor through hardened concrete has also been studied and discussed.

According to the results obtained, the critical chloride concentration (Ccrit) in alkaline solution simulating concrete pore solution, is estimated at approximately 0,5, expressed as the ratio $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, whereas that determined in reinforced concrete specimens, is estimated at about 0,66 %, expressed as a percentage by mass of chloride ions relative to the mass of cement in concrete. Thus, the value of (Ccrit) is increased in the presence of the three compounds tested in the present study (DMEA, Na_3PO_4 and K_2HPO_4). This could be attributed to the reinforcement of the protective passive layer by the inhibitory molecules adsorbed on the steel surface. In addition, it has been demonstrated that the presence of these three compounds in the mixing water has no significant effect on the performance of concrete. Finally, it has been shown that the protective power of DMEA applied as migratory inhibitor on the hardened concrete surface, is not sufficient for the protection of steel against corrosion, despite its effectiveness approved as an adjuvant inhibitor in the fresh concrete. In this latter case, the DMEA greatly reduces the corrosion rate of the carbon steel, due to its chemisorption on the active sites, mainly the anodic areas, thus leading to the formation of a passive film able to strengthen the protective passive layer previously formed due to high alkalinity of the concrete pore solution.

Keywords : Steel, concrete, chlorides, durability, threshold value, corrosion inhibitors

ملخص

تآكل الحديد الصلب المسلح بفعل الصدأ في المنشآت الخرسانية يعتبر أحد الأمراض المستعصية التي تحدث بشكل رئيسي في البيئة البحرية، بعد اختراق أيونات الكلوريد الغطاء الخرساني. هذه الظاهرة تقلل إلى حد كبير من ديمومة هذه المنشآت، مما يؤدي إلى عواقب هيكلية ومالية معتبرة. ومع ذلك، فإنه لا يمكن أن يحدث تآكل حديد التسليح إلا عندما تصل كمية أيونات الكلوريد إلى قيمة "عتبة" بجوار هذا الأخير، تسمى "تركيز عتبة الكلوريدات"، (Ccrit). حينها، يبدأ تدهور الطبقة الواقية التي تكون قد شكلت على سطح حديد التسليح بفضل القلوية العالية الناجمة عن محلول مسام الخرسانة. بعد ذلك، يبدأ تآكل الحديد ثم تأتي مرحلة انتشار الصدأ. ونتيجة لهذا، تعتبر قيمة "Ccrit" عامل أساسي من أجل تنبؤ العمر الافتراضي لهياكل الخرسانة المسلحة المعرضة للكلوريدات؛ وكذا، فإن زيادة هذه القيمة تسمح بزيادة ديمومة هذه الهياكل. إلا أنه لحد الساعة، لا يوجد توافق في الآراء حول هذه العتبة "Ccrit"، التي لا زالت محل نقاش على نطاق واسع، وذلك بسبب ارتباطها بالعديد من العوامل المتعلقة بالمواد والظروف التجريبية وكذا الأساليب والتقنيات المتبعة لتحديدتها.

في هذا السياق، يركز الجزء الأول من هذا العمل على تحديد قيمة موثوقة لتركيز عتبة الكلوريدات "Ccrit"، وذلك قصد التنبؤ الأمثل بمتانة وديمومة هياكل الخرسانة المسلحة المصنوعة من المواد المحلية، والمعرضة للبيئة البحرية المتوسطة. لوصد عملية بدء التآكل، أجريت مجموعة من التقنيات الكهروكيميائية، من جهة، على عينات من الصلب الكربوني مغمورة في محلول قلوي يماثل محلول مسام الخرسانة؛ ومن جهة أخرى على عينات من الخرسانة المسلحة قصد تمثيل أفضل للظروف الحقيقية للهياكل الخرسانية المسلحة المعرضة للكلوريدات. بالإضافة إلى ذلك، وعلى الرغم من وجود العديد من الأبحاث التي أظهرت فعالية مثبطات تآكل الصلب من أجل كبح التآكل الناجم عن الكلوريد، إلا أن أثر هذه المركبات على قيمة "Ccrit" لا يزال غير معروف على الرغم من أهمية الموضوع. وبناء على ذلك، يهدف الجزء الثاني من هذا العمل إلى تقييم تأثير مركب عضوي "DMEA" واثنين آخرين أساسهما الفوسفات (Na_3PO_4 و K_2HPO_4)، من أجل زيادة قيمة "Ccrit"، وبالتالي تحسين استدامة الخرسانة المسلحة في البيئة البحرية. بالإضافة إلى ذلك، تم تشخيص الخرسانة المستخدمة في إطار هذا العمل من أجل تحديد تأثير هذه المركبات الثلاثة (DMEA، Na_3PO_4 و K_2HPO_4) على خصائص الخرسانة في مرحلتها الطرية والمصلبة. كما تمت أيضا دراسة ومناقشة إمكانية استعمال "DMEA" كمثبط للهجرة عن طريق تقنية التشريب السطحي للخرسانة الصلبة.

وفقا للنتائج المتحصل عليها، فإن تركيز عتبة الكلوريدات "Ccrit" في المحلول المماثل لمحلول مسام الخرسانة، يقدر بنحو 0,5، معبرا عنه بنسبة $[Cl^-]/[OH^-]$ ، في حين أن قيمة العتبة المحددة على عينات الخرسانة المسلحة، فهي بنحو 0,66 %، معبرا عنها كنسبة مئوية لكتلة أيونات الكلوريد نسبة إلى كتلة الاسمنت في الخرسانة. كذلك، نستنتج بأنه يمكننا زيادة قيمة العتبة "Ccrit" عن طريق إضافة أحد المركبات الثلاثة التي تم اختبارها (DMEA، Na_3PO_4 و K_2HPO_4)؛ وهذا يتم من خلال تعزيز الطبقة الواقية على سطح الصلب بفضل الجزيئات الهبطة. بالإضافة إلى ذلك، فقد ثبت أن وجود هذه المركبات الثلاثة في ماء الخلط ليس له تأثير كبير على خصائص الخرسانة. وأخيرا، قد تبين أن مردودية "DMEA" المستعمل كمثبط للهجرة على سطح الخرسانة الصلبة، ليست كافية لحماية الصلب ضد التآكل، على الرغم من فعالية هذا الأخير كمثبط مضاف إلى الخرسانة الطرية. في هذه الحالة، المركب "DMEA" يقلل بنسبة عالية من معدل تآكل الصلب الكربوني، وذلك بسبب امتصاصه على المواقع النشطة، خاصة المناطق الأنودية، مما يؤدي إلى تشكيل طبقة قادرة على تعزيز الطبقة الواقية المتشكلة سابقا بفضل القلوية العالية لمحلول مسام الخرسانة.

كلمات البحث : حديد التسليح، خرسانة، أيونات الكلوريد، استدامة، تركيز عتبة الكلوريدات، مثبطات التآكل

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I. TRANSFERT DES CHLORURES ET AMORÇAGE DE LA CORROSION DANS LE BÉTON ARMÉ -----	8
I.1. Introduction -----	8
I.2. Le matériau béton-----	9
I.2.1. Composition du béton de ciment -----	9
I.2.2. Structure poreuse et distribution des tailles des pores dans le béton-----	10
I.2.3. Solution interstitielle d'un matériau cimentaire, milieu simulant le béton-----	10
I.3. Corrosion des armatures d'acier dans le béton-----	11
I.3.1. L'acier dans le béton -----	11
I.3.2. La corrosion de l'acier dans le béton: considération générales-----	11
I.3.3. Initiation et propagation de la corrosion dans le béton-----	12
I.3.4. Processus de la corrosion des armatures dans le béton-----	13
I.3.5. Passivation/dépassivation des aciers dans le béton exposé au chlorures-----	15
I.3.5.1. Passivation -----	15
I.3.5.2. Domaine de passivation -----	16
I.3.5.3. Dépassivation due à la pénétration des chlorures -----	17
I.4. Diffusion des ions chlorures dans le béton-----	18
I.4.1. Les ions chlorures dans les matériaux cimentaires -----	18
I.4.1.1. Chlorures libres-----	19
I.4.1.2. Chlorures fixés-----	19
I.4.1.3. Isothermes d'interaction-----	20
I.4.2. Transport des ions chlorures dans le béton-----	21
I.4.2.1. Transport par diffusion-----	21
I.4.2.2. Transport par convection (zones de marnage)-----	24
I.4.3. Concentration critique en chlorures (seuil d'amorçage)-----	25
I.4.3.1. Expressions de la valeur du seuil d'amorçage -----	25
I.4.3.2. Seuil d'amorçage de la corrosion en solution simulant le béton-----	26
I.4.3.3. Seuil de l'amorçage de la corrosion dans le béton durci -----	27
I.4.3.4. Discussion -----	28
I.5. Contexte normatif-----	30
I.6. Conclusion : -----	32
CHAPITRE II. INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON ET TECHNIQUES D'ÉVALUATION-----	35
II.1. Introduction -----	35
II.2. Techniques de protection contre la corrosion des armatures dans le béton -----	36

II.3. Inhibition de la corrosion dans le béton armé	37
II.3.1. Les inhibiteurs de corrosion	37
II.3.2. Classification des inhibiteurs de corrosion	38
II.3.2.1. Nature chimique des inhibiteurs de corrosion	38
II.3.2.2. Mécanismes d'interface	39
II.3.2.3. Mécanismes d'action électrochimique	40
II.3.2.4. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques	42
II.3.3. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton	47
II.3.4. Inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA)	48
II.3.4.1. Efficacité et mode d'action d'AMA	48
II.3.4.2. Effets des (AMA) sur les caractéristiques du béton	50
II.3.4.3. Pénétrabilité des AMA à travers le béton	50
II.3.4.4. Discussion	51
II.4. Techniques de suivi de la corrosion	52
II.4.1. Mesures gravimétriques (perte de masse)	52
II.4.2. Méthodes électrochimiques	53
II.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	53
II.4.2.2. Courbes de polarisation ou technique Tafel plots (TP)	55
II.4.2.3. Résistance de polarisation linéaire (LPR)	57
II.4.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	59
II.5. Conclusion	65
CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	69
III.1. Introduction	69
III.2. Description des matériaux et milieux d'étude	70
III.2.1. Composition de l'acier étudié	70
III.2.2. Inhibiteurs testés	70
III.2.3. Milieux d'étude	71
III.2.3.1. Solution simulant le béton	71
III.2.3.2. Bétons étudiés	72
III.3. Étude de l'inhibition de la corrosion d'acier en solution simulant le béton	75
III.3.1. Évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA	75
III.3.1.1. Étude gravimétrique (mesures de perte de masse)	75
III.3.1.2. Mesures électrochimiques	76
III.3.2. Détermination de la C_{crit} en solution simulant le béton	78
III.3.2.1. Électrode de travail	78
III.3.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} en solution alcaline	79
III.4. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le béton	80
III.4.1. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton	80

III.4.1.1. Caractérisation à l'état frais	81
III.4.1.2. Caractérisation à l'état durci	81
III.4.2. Étude de l'amorçage de la corrosion d'acier dans le béton	83
III.4.2.1. Fabrication des corps d'épreuve	83
III.4.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} dans le béton	85
III.4.2.3. Détermination de la (C_{crit}) en chlorures	87
III.4.3. Étude de la migration du DMEA à travers le béton	87
III.4.3.1. Préparation des corps d'épreuve	88
III.4.3.2. Procédure expérimentale, migration du DMEA	88
III.5. Conclusion	90
CHAPITRE IV. ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILEIU SIMULANT LE BÉTON	93
IV.1. Introduction	93
IV.2. Étude de l'efficacité inhibitrice du DMEA	94
IV.2.1. Mesures gravimétriques	94
IV.2.1.1. Effets de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion	94
IV.2.1.2. Évolution du pH dans la solution d'étude	97
IV.2.1.3. Effets de la Température	97
IV.2.1.4. Isotherme d'interaction	102
IV.2.2. Mesures électrochimiques	104
IV.2.2.1. Polarisation potentiodynamique	104
IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	106
IV.2.3. Comparaison des résultats obtenus	111
IV.3. Étude de l'amorçage de la corrosion et effet des inhibiteurs testés	112
IV.3.1. Détermination de la (C_{crit}) et effet du DMEA	112
IV.3.2. Effet des inhibiteurs de corrosion à base de phosphate sur la (C_{crit})	118
IV.3.3. Récapitulation des résultats	120
IV.3.4. Prédiction de la durabilité d'une structure en béton armé, exemple	121
IV.4. Conclusion	124
CHAPITRE V. AMORÇAGE ET INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BÉTON	128
V.1. Introduction	128
V.2. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton	129
V.2.1. Caractérisation à l'état frais	129
V.2.2. Caractérisation à l'état durci	129
V.2.2.1. Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau	130
V.2.2.2. Coefficient de diffusion effectif (D_{eff})	131
V.2.2.3. Isothermes d'interaction	133

V.3. Amorçage de la corrosion de l'acier dans le béton armé, et effet des inhibiteurs testés	137
-----	-----
V.3.1. Évaluation du temps d'initiation de la corrosion	137
V.3.1.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})	137
V.3.1.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)	139
V.3.2. Détermination de la valeur de la concentration critique en chlorures "Ccrit"	141
V.4. Étude de la pénétrabilité du DMEA à travers le béton	144
V.4.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})	145
V.4.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)	146
V.4.3. Constats et discussion	147
V.5. Conclusion	148
-----	-----
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	150
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	156
ANNEXES	174

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I.

Figure I.1 : Diagramme de TUUTTI, évolution de la corrosion d'une armature du béton armé, tiré de (Deby 2008) -----	12
Figure I.2 : Processus de corrosion dans un élément en béton armé (Liu 1996) -----	14
Figure I.3 : Volume relatif du fer et des produits de corrosion (Liu 1996) -----	15
Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du système Fe-H ₂ O à 25°C (Pourbaix 1975) -----	16
Figure I.5 : Processus électrochimique de corrosion induite par les chlorures (Ollivier et coll. 1992) -----	18
Figure I.6 : Allure classique d'une isotherme d'interaction (Nguyen 2006)-----	20
Figure I.7 : Les différents mécanismes de transport des chlorures d'une zone de marnage (Tahlaiti 2010) -----	24
Figure I.8 : Principe de la cellule de migration (Deby 2008)-----	22
Figure I.9 : Profil en chlorures dans le béton après immersion (Nilsson et coll. 1996) -----	23
Figure I.10 : Profil de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de l'ouvrage -----	29

CHAPITRE II.

Figure II.1 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action anodique (Rouleau 2013) -----	40
Figure II.2 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action cathodique (Rouleau 2013) -----	41
Figure II.3 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action mixte (Rouleau 2013) -----	42
Figure II.4 : Détermination du courant de corrosion (I_{corr}) par la technique de Tafel plots ---	55
Figure II.5 : Courbe de polarisation d'une électrode métallique pour évaluer la résistance de polarisation -----	58
Figure II.6 : Principe de l'impédance électrochimique (Gabrielli 1994)-----	60
Figure II.7 : Représentation d'impédance: a) Modèle du diagramme de Nyquist, b)Exemple de diagrammes de Bode -----	61

CHAPITRE III.

Figure III.1. Structure chimique du DMEA -----	70
Figure III.2. Structure chimique du Na ₃ PO ₄ -----	71
Figure III.3. Structure chimique du K ₂ HPO ₄ -----	71
Figure III.4 : a)-Pièces d'acier utilisées, b)-Polisseuse mécanique -----	75
Figure III.5: Dispositif expérimental pour les essais gravimétriques-----	75

Figure III.6 : Électrode de travail pour les mesures électrochimiques -----	77
Figure III.7 : Dispositif expérimental - Cellule pour mesures électrochimiques-----	77
Figure III.8 : Électrode de travail pour l'évaluation de la Ccrit en solution-----	79
Figure III.9 : Cellule de Migration (Laboratoire de l'université de Tlemcen)-----	82
Figure III.10 : Principe de l'essai d'isotherme d'interaction-----	82
Figure III.11 : Préparation de surface des armatures -----	83
Figure III.12 : Caractéristiques des barres d'acier pour l'essai de corrosion dans le béton ----	83
Figure III.13 : Moule pour éprouvettes en béton armé (essai de corrosion) -----	84
Figure III.14 : Montage des éprouvettes pour l'étude de l'amorçage de la corrosion-----	85
Figure III.15 : Montage expérimental pour les mesures du potentiel de corrosion -----	86
Figure III.16 : Montage expérimental pour les mesures de la résistance de polarisation-----	86
Figure III.17 : Grignotage du béton -----	87
Figure III.18 : Échantillon pou l'essai de migration du DMEA -----	88
Figure III.19 : Cellule et montage utilisés pour l'étude de la pénétration du DMEA au sein du béton (Laboratoire de l'université de Tlemcen)-----	89

CHAPITRE IV.

Figure IV.1 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la variation de concentration du DMEA -----	94
Figure IV.2 : Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion, en absence et en présence de différentes concentration en DMEA -----	95
Figure IV.3 : Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion, en absence et en présence de différentes concentration en DMEA -----	96
Figure IV.4 : État de corrosion sur la surface de l'acier, après 14 mois d'immersion dans la solution d'étude, sans et avec la présence de 0,125 mol/l en DMEA-----	96
Figure IV.5 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier, en absence et en présence de différentes concentration en DMEA -----	98
Figure IV.6 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice du DMEA -----	98
Figure IV.7 : Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier au carbone mis en contact avec la solution d'essai, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, ----	100
Figure IV.8 : Diagrammes de l'état de transition pour l'acier au carbone mis en contact avec la solution d'essai, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA-----	100
Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec différentes concentrations en DMEA, à diverses températures-----	102
Figure IV.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique en absence et en présence de différentes concentrations en DMEA -----	105

Figure IV.11 : Spectre d'impédance électrochimique obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentration en DMEA : diagrammes de Nyquist (a), courbes de Bode impédance-fréquence (b), courbes de Bode angle de phase-fréquence (c); Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé (d).-----	107
Figure IV.12 : Comparaison des valeurs des efficacités inhibitrices (EI%) obtenues par étude gravimétrique, courbes de polarisation potentiodynamique et mesures (EIS) 111	
Figure IV.13 : Variations du E_{corr} des échantillons immergés dans la solution alcaline en présence et en absence du DMEA, en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	112
Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline, à différentes concentrations en Cl^- -----	114
Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline contenant 0,125 mol/l en DMEA, à différentes concentrations en Cl^- 114	
Figure IV.16 : Circuit équivalent pour interpréter les résultats (EIS) -----	115
Figure IV.17 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures (EIS) pour les échantillons immergés dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	115
Figure IV.18 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	116
Figure IV.19 : Variations du (E_{corr}) des échantillons immergés dans la solution alcaline en absence et en présence du Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	118
Figure IV.20 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	119
Figure IV.21 : Comparaison de l'évolution du courant de corrosion (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ -----	120
Figure IV.22 : Différentes phases du processus de corrosion des armatures dans le béton armé exposé aux chlorures (AFGC 2004) -----	122
Figure IV.23 : Profils de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de la structure considérée -----	123

CHAPITRE V.

Figure V.1 : Résistances à la compression des bétons utilisés-----	130
Figure V.2 : Évolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps -----	131
Figure V.3 : Coefficients de diffusion effectifs (D_{eff}) obtenus par l'essai de migration en régime stationnaire-----	132
Figure V.4 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton référence (B1-Réf.)-----	133
Figure V.5 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B2-Réf.+DMEA)-----	134

Figure V.6 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B3-Réf.+Na ₃ PO ₄) -----	134
Figure V.7 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B2-Réf.+K ₂ HPO ₄)-----	135
Figure V.8 : Isothermes d'interaction expérimentales et modélisées selon le modèle de "Freundlich", obtenues pour les quatre bétons testés -----	136
Figure V.9 : Évolution du potentiel de corrosion de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures -----	137
Figure V.10 : Évolution de la résistance de polarisation de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures-----	139
Figure V.11 : Profil de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de l'ouvrage considéré-----	142
Figure V.12 : Évolution du (E_{corr}) des échantillons immergés dans la solution d'essai en présence et en absence du DMEA -----	145
Figure V.13 : Évolution du courant de corrosion (I_{corr}) des échantillons immergés dans la solution d'essai en présence et en absence du DMEA-----	146

ANNEXES

Figure A.1 : Échantillon pour l'essai de la porosité accessible à l'eau -----	175
Figure A.2 : Saturation des échantillons -----	175
Figure B.1 : Cellule de Migration (Laboratoire de l'université de Tlemcen)-----	177
Figure B.2 : Préparation des échantillons du béton pour l'essai de migration -----	177
Figure C.1 : Principe de l'essai d'isotherme d'interaction -----	180
Figure C.2 : Préparation des échantillons pour l'essai d'isotherme-----	180
Figure D.1 : Grignotage du béton -----	182
Figure D.2 : Filtration des solutions -----	183
Figure E.1 : Titration des solutions chlorées -----	186

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I.

Tableau I-1: Composés usuels anhydres d'un ciment portland (Bertolini et coll. 2004) -----	9
Tableau I-2 : Synthèse bibliographique : Teneurs critiques en ions chlorures (Ccrit) déterminées dans des solutions alcalines simulant le béton : -----	26
Tableau I-3 : Synthèse bibliographique : Teneurs critiques en ions chlorures déterminées dans le cas du mortier ou du béton exposés au laboratoire ou à l'extérieur (in-situ): -----	28

CHAPITRE II.

Tableau II-1 : Synthèse bibliographique : Valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) et paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) déterminés dans différents milieux d'étude, ainsi que, les mécanismes d'adsorption associés---	45
Tableau II-2 : Synthèse bibliographique : Efficacité, mécanismes d'inhibition et effets des composés à base d'AMA sur la (Ccrit)-----	48
Tableau II-3 : Vitesse de corrosion et niveau de corrosion associé, tiré de (RILEM TC 154-EMC 2004)-----	53
Tableau II-4 : Électrodes de référence utilisées pour la mesure du potentiel de corrosion (Rouleau 2013) -----	54
Tableau II-5 : Valeurs du potentiel de corrosion et probabilité de corrosion associées (ASTM C 876 1991)-----	54
Tableau II-6 : Interprétation du courant de corrosion (RILEM TC 154-EMC 2004)-----	56
Tableau II-7 : Valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) obtenues dans différents milieux synthétiques simulant la solution interstitielle du béton, en présence des Cl^- , avec et sans la présence d'inhibiteurs de corrosion-----	57
Tableau II-8 : Interprétation du courant de corrosion (Millard et coll. 2001)-----	59
Tableau II-9 : Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique - électrode/électrolyte -----	62
Tableau II-10 : Synthèse bibliographique : Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique - Solutions alcalines chlorées, avec et sans inhibiteurs -----	64

CHAPITRE III.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier étudié (Sail 2013) -----	70
Tableau III-2 : Composition pondérale de la solution d'étude-----	72
Tableau III-3: Composition chimique, composants minéraux et caractéristiques physiques du ciment CEM II/A-42.5 (Touil et coll. 2011)-----	73
Tableau III-4 : Granulométrie et masses volumiques des granulats utilisés (Boukli Hacene 2010)-----	73
Tableau III-5 : Composition de l'eau de gâchage (mg/l) (Boukli Hacene 2010)-----	74

Tableau III-6 : Composition des bétons étudiés-----	74
Tableau III-7 : Programme expérimental: essais réalisés et nombre d'éprouvettes préparées	80
Tableau III.8 : Nomenclature des éprouvettes en béton armé -----	85

CHAPITRE IV.

Tableau IV-1 : Évolution du pH de la solution d'étude en fonction de la variation des concentrations en DMEA à t_{initial} et à $t_{360\text{hrs}}$ -----	97
Tableau IV-2 : Paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) d'adsorption du DMEA, obtenues pour l'acier au carbone au contact de la solution d'essai, à différentes concentration en DMEA -----	101
Tableau IV-3: Valeurs de la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) et énergies libres standards d'adsorption (ΔG_{ads}) obtenues dans la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à différentes températures.-----	103
Tableau IV-4. Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec l'ajout du DMEA à différentes concentrations-----	105
Tableau IV-5. Paramètres d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à 25°C -----	109
Tableau IV-6 : Récapitulation des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesure -----	117
Tableau IV-7 : Durabilité potentielle de la structure considérée pour notre exemple-----	123

CHAPITRE V.

Tableau V-1 : Caractéristiques physiques des bétons utilisés, à l'état frais -----	129
Tableau V-2 : Résistances à la compression et porosité accessible à l'eau des béton étudiés	130
Tableau V-3 : Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité. Extraits du tableau 9 (AFGC 2004)-----	132
Tableau V-4 : Simulation des courbes d'isotherme d'interaction, paramètres d'ajustement----	136
Tableau V-5 : Temps d'initiation de la corrosion déterminé par les mesures du potentiel de corrosion-----	138
Tableau V-6 : Temps d'initiation de la corrosion déterminé par les mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL) -----	140
Tableau V-7 : Paramètres d'amorçage, et valeurs de la concentration critique en chlorure (C_{crit}) requises pour l'initiation de la corrosion des armatures dans les bétons étudiés -----	141
Tableau V-8: Durabilité potentielle des bétons considérés pour notre étude, comparaison des résultats-----	143

PRINCIPALES NOTATIONS

ABRÉVIATIONS

AFGC	Association Française de Génie Civil
AFPC	Association Française Pour la Construction
AFREM	Association Française pour la Recherche et les Essais sur les Matériaux
ALFON- ORAN	Algérienne des Fonderies d'Oran
AMA	Alkanolamines
ASCE	American Society of Civil Engineering
ASTM	American Society for Testing and Materials
B1	Béton de référence
B2	Béton de référence +0,125mol/l du DMEA
B3	Béton de référence+7,5*10 ⁻³ mol/l en Na ₃ PO ₄
B4	Béton de référence+2,5*10 ⁻³ mol/l enK ₂ HPO ₄
BAP	Béton Auto-Plaçant
BHP	Béton à Hautes Performances
Ccrit	Concentration critique en chlorures
C ₂ S	Silicate bicalcique
C ₃ A	Aluminate tricalcique
C ₃ S	Silicate tricalcique
C ₄ AF	Aluminoferrite tétracalcique
CE	Contre électrode
CEE	Circuit Électrique Équivalent
CH	Hydroxyde de calcium ou portlandite (Ca(OH) ₂)
[Cl]/[OH]	[ions chlorures]/[ions hydroxydes]
Cs	Gypse
C-S-H	Silicates de Calcium Hydratés
DMEA	N,N'-diméthylaminoéthanol (C ₄ H ₁₁ NO)
DRX	Dispersion des Rayons X
E/C	Eau/Ciment
ECS	Électrode au Calomel Saturé, Hg ₂ Cl ₂
EHN	Électrode à Hydrogène Normale

<i>EI</i>	<i>Efficacité inhibitrice</i>
<i>EIS</i>	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>
<i>ENG</i>	<i>Entreprise Nationale des Granulats</i>
<i>E.O.L.E</i>	<i>Laboratoire Eau et Ouvrages dans Leur Environnement</i>
<i>ESC</i>	<i>Électrode au Cuivre-sulfate de cuivre saturé, Cu/CuSO₄</i>
<i>ESS</i>	<i>Électrode d'Argent-chlorure d'argent saturé, Ag/AgCl</i>
<i>FHWA</i>	<i>Federal HighWay Administration</i>
<i>GeM</i>	<i>Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique</i>
<i>IUT</i>	<i>Institut Universitaire de Technologie</i>
<i>LPR</i>	<i>Résistance de Polarisation Linéaire</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscope Électronique à Balayage</i>
<i>MFP</i>	<i>Monofluorophosphate de sodium</i>
<i>OCP</i>	<i>Potentiel à Circuit Ouvert</i>
<i>RILEM</i>	<i>Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux</i>
<i>SSB</i>	<i>Surface Spécifique Blaine</i>
<i>PL</i>	<i>Polarisation Linéaire</i>
<i>RE</i>	<i>Électrode de Référence</i>
<i>R_p</i>	<i>Résistance de Polarisation</i>
<i>TP</i>	<i>Tafel Plots</i>
<i>XC38</i>	<i>Acier au carbone, avec 0,38 ± 0,03% de carbone</i>
<i>WE</i>	<i>Électrode de Travail</i>

SYMBOLES LATINS

<i>A</i>	<i>Surface active de l'acier</i>
<i>B</i>	<i>Constante de Stern-Gery</i>
<i>C₀</i>	<i>Concentration initiale en chlorures</i>
<i>C_{Ag}</i>	<i>Concentration du nitrate d'argent</i>
<i>C_b</i>	<i>Chlorures fixés</i>
<i>C_{Cl⁻}</i>	<i>Concentration en chlorures</i>
<i>C_{dl}</i>	<i>Capacité de double couche</i>
<i>C_f</i>	<i>Chlorures libres</i>
<i>C_f</i>	<i>Capacité diélectrique du film</i>
<i>C_{opt}</i>	<i>Concentration optimale</i>

C_t	Concentration en chlorures à l'instant "t"
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif
E	Champs électrique-Essai de migration
E_0	Potentiel constant
E_a	Énergie d'activation apparente
$E_{a,inhib}$	Énergie d'activation apparente en présence de l'inhibiteur
E_{corr}	Potentiel de corrosion
erf	Fonction d'erreur
F	Constante de Faraday
h	Hauteur de l'éprouvette
I_0	Courant constant
I_{corr}	Courant de corrosion
I_{0corr}	Courant de corrosion en absence de l'inhibiteur
J_e	Flux effectif en régime stationnaire
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
L	Épaisseur de l'échantillon
m_1	Masse initiale de l'éprouvette
m_2	Masse de l'éprouvette à la fin d'essai
M_{air}	Masse de l'échantillon, pesé dans l'air
M_{bp}	Masse de la poudre prélevée
M_{Cl^-}	Masse molaire des chlorures
M_{eau}	Masse de l'échantillon saturé, pesé dans l'eau
M_s	Masse de la poudre sèche
M_{sec}	Masse de l'éprouvette sèche, pesée dans l'air
N_{Ag}	Normalité du nitrates d'argent
p	Porosité accessible à l'eau
R^2	Coefficient de corrélation
R_e	Résistance de l'électrolyte
R_f	Résistance diélectrique du film
R_t	Résistance de transfert de charge
R_{t0}	Résistance de transfert de charge en absence de l'inhibiteur
S	Surface de l'acier exposée

R	Constante du gaz parfait
T	Température
t	Temps
V_0	Volume de la solution initial
V_{corr}	Vitesse de corrosion
$V_{corr,0}$	Vitesse de corrosion déterminée par mesures gravimétriques sans inhibiteur
$V_{corr,inhib}$	Vitesse de corrosion déterminée par mesures gravimétriques avec inhibiteur
V_{eq}	Volume équivalent
V_{fiolle}	Volume de la fiole
$V_{prél}$	Volume du prélèvement
V_t	Volume de la solution à l'instant "t"
W	Impédance de Warburg, notée aussi Z_{τ_0}
x_d	Profondeur de pénétration en chlorures
z	Valence d'ions chlores
$ Z $	Module d'impédance
Z_j	Partie imaginaire de l'impédance
Z_r	Partie réelle de l'impédance

SYMBOLES GRECQUES

α	Déphasage par rapport à l'axe des réels
β_a	Branche anodique de Tafel
β_c	Branche cathodique de Tafel
θ	Taux de recouvrement de la surface d'acier
ρ	Densité du métal
φ	Angle de phase
ω	Pulsation
\emptyset	Diamètre de l'éprouvette
ε	Constante diélectrique relatif du film
ε_0	Permittivité du vide
Δ_c	Différence de concentration dans le compartiment aval-Essai de migration
ΔE	Différence du potentiel
$\Delta E(t)$	Différence du potentiel sinusoïdal
ΔG_{ads}	Énergie libre standard d'adsorption

ΔH_a	<i>Enthalpie d'activation</i>
ΔI	<i>Différence du courant de corrosion</i>
$\Delta I(t)$	<i>Différence du courant sinusoïdal</i>
Δm	<i>Différence entre la masse initiale et finale</i>
ΔS_a	<i>Entropie d'activation</i>
Δt	<i>Temps d'immersion-Essais gravimétriques</i>
χ^2	<i>Facteur d'erreur</i>

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La corrosion de l'acier d'armature dans le béton en raison de la présence de fortes concentrations d'ions agressifs, particulièrement les chlorures en environnement marin; représente l'un des principaux facteurs conduisant à la détérioration des structures en béton armé. Cette pathologie se traduit par des conséquences structurelles et financières très importantes; en effet, des sommes considérables sont dépensées pour réparer les dégradations liées à la corrosion (Song et coll. 2008). Selon l' "Administration Fédérale des Routes-FHWA" aux États-Unis, le coût direct annuel moyen de la réhabilitation des ponts routiers en raison de la corrosion est d'environ 8,3 milliards de dollars (FHWA 2002), ainsi, le coût indirect dû aux retards de circulation et à la perte de productivité de ces ouvrages est estimé à dix (10) fois le coût direct. D'autres rapports publiés par la "Société Américaine des Ingénieurs de Génie Civil - ASCE", révèlent que la corrosion force chaque année la réfection ou le remplacement de nombreuses infrastructures en béton armé générant des frais pouvant atteindre des milliards de dollars. Ces frais estimés à 76 milliards de dollars en 2013 selon (ASCE 2013), ont augmentés à 123 milliards de dollars en 2016 du fait que quarante pour cent (40%) des ponts aux États-Unis, ont plus de 50 ans et nécessitant une réhabilitation (ASCE 2017). Au Japon et au Canada le problème est aussi important et représente des coûts de quelques milliards de dollars (Al Hajjar 2008, Paradis 2009).

Comme de nombreux pays dans le monde, et avec un littoral méditerranéen d'environ 1600 km, l'Algérie fait face à un défi de taille en termes de développement de ses infrastructures dans les zones côtières, dans le but de soutenir l'économie nationale et booster le tourisme algérien. Un bon exemple est la réalisation en cours de nombreux grands projets, tels que le port commercial de "Cherchell" qui est habilité à figurer parmi les trente (30) plus grands ports au monde, la liaison de l'ensembles des ports du pays avec l'autoroutes "Est-ouest", ou encore, la réalisation d'une rocade côtière sur un linéaire de 58 Km, sur le littoral de notre région (Tlemcen-Algérie). De plus, confrontée à une période de restrictions économiques sévères, l'Algérie devrait accorder une importance capitale aux problèmes liés à la durabilité du béton dans son environnement. D'ailleurs, devrions-nous continuer à réaliser des structures exposées à l'environnement marin en utilisant un béton ordinaire n'assurant pas une durabilité suffisante face aux telles conditions ? Existe-t-il des outils et techniques efficaces et rentables visant à prolonger la durée de vie de ces structures ? Ces outils et techniques peuvent-ils être envisagés en Algérie, en termes conditions climatiques, degré de salinité de l'eau de la mer Méditerranée, etc. ?

La prévention de la corrosion des armatures dans le béton résultant de la pénétration des chlorures est préalablement visée lors de la conception, en adoptant un béton de haute qualité, et en assurant un recouvrement (enrobage) adéquat des armatures. En fait, le béton d'enrobage, offre aux aciers une double protection contre la corrosion. En premier lieu, il agit comme une barrière physique qui limite la pénétration d'agents agressifs jusqu'à l'armature. Ensuite, les armatures dans le béton sont protégés chimiquement contre la corrosion par une

couche passive protectrice formée à la surface de l'acier, grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton (Xu et coll. 2013, Etteyeb et coll. 2015). Cependant, la porosité du béton est à l'origine de la diminution de sa capacité à isoler l'acier des substances agressives du milieu extérieur, particulièrement les ions chlorures. En présence d'eau et d'oxygène, dès que la concentration en chlorures atteint un seuil critique à la surface de l'acier, dite "concentration critique en chlorures (Ccrit)", la couche passive protectrice devient moins stable, plus conductrice, et la corrosion de l'acier d'armature s'amorce (Xu et coll. 2009). Les produits de corrosion formés ainsi, occupent un volume plus grand que celui de l'acier initial, ce qui se traduit par des tensions mécaniques au sein du béton d'enrobage et éventuellement son éclatement (Bentur et coll. 1997).

En conséquence, la phase d'amorçage de la corrosion d'armatures dans le béton est généralement considérée comme la durée de vie des structures en béton armé exposées aux milieux marins (AFGC 2004, Frederiksen 2009). Et donc, la valeur de la concentration critique en ions chlorures (Ccrit) requise pour l'initiation de la corrosion représente un paramètre nécessaire et primordial pour la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé exposées aux chlorures, ainsi, son augmentation permet l'amélioration de la durabilité de ces structures (Nahali 2015). Suite à l'importance du sujet, la quantification de la (Ccrit) fait l'objet de nombreuses études et débats au cours de ces dernières années, néanmoins, aucun accord n'a été signalé à ce jour à propos de cette quantité, qui reste largement discutée du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres liés aux matériaux, aux types d'essais et aux conditions expérimentales utilisés pour sa détermination.

Par défaut, certaines valeurs conservatives sont utilisées comme concentration critique en chlorures (Ccrit). Selon les recommandations (RILEM TC 124-SCR 1994) et la norme Nord-Américaine (ACI 1985), la (Ccrit) est limitée entre 0,3 et 0,5 % par rapport à la masse du ciment. En revanche, la norme (NF EN 206-1 2004) limite la quantité maximale en chlorures dans un élément en béton armé entre 0,2 et 0,4 % de la masse du ciment, selon le cas. De plus, d'après notre étude bibliographique, la valeur de cette concentration critique (Ccrit) peut varier d'une étude à l'autre, entre 0,08 et 2,9 %. Il s'agit donc de plage de valeurs malheureusement très grandes, ce qui se traduit par une divergence d'une dizaine d'années de durabilité des structures considérées. Alors, quelle concentration critique en chlorures (Ccrit) nous devons prendre en compte pour la prédiction de la durabilité de nos structures réalisées à base de matériaux locaux et exposées au milieu marin méditerranéen ?

D'autre part, si les approches visant à prolonger la durée de vie des structures en béton armé vis-à-vis de la pénétration des chlorures sont bien disponibles par l'intermédiaire de différentes méthodes et essais normalisés, il existe malheureusement bien peu de données à propos des techniques permettant l'augmentation de la valeur de la (Ccrit), dans le but d'augmenter la durabilité du béton armé face à l'environnement marin. Étant donné

L'importance du sujet, certains efforts ont été déployés pour développer des solutions innovantes visant à prévenir l'initiation de la corrosion, telles que les protections électrochimiques, l'emploi des aciers inoxydables, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, etc. (Söylev et coll. 2008, Valcarce et coll. 2008). En raison de leur application facile, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion ne cesse de gagner du terrain dans différents domaines relatifs à la protection des métaux contre la corrosion. Cette technique a attiré plus d'attention dans le domaine du génie civil au cours de ces dernières années, après avoir fait leur preuve dans d'autres domaines tels que l'aéronautique ou l'industrie pétrolière. Toutefois, la recherche de produits efficaces, pas chers, non-toxiques, et l'optimisation des quantités d'inhibiteurs à appliquer, sont actuellement des sujets de recherche de plus en plus traités afin d'atténuer le phénomène de la corrosion dans le béton armé (Xu et coll. 2013, Nahali 2015).

Bien que l'utilisation des composés à base d'alkanolamine (AMA) comme inhibiteurs de corrosion dans le domaine de la construction en béton armé, soit comme adjuvants ou par application à la surface du béton durci est actuellement très fréquente, les résultats rapportés à propos de l'efficacité inhibitrice de ces produits, ainsi que leurs mécanismes d'action sont souvent contradictoires et plusieurs questions restent sans réponses. En effet, ces composés sont suffisamment efficaces contre la corrosion de l'acier dans le béton exposé au milieu marin fortement chloré (0,5 mol/l en NaCl) ? Quelle concentration au pourtour des armatures, est nécessaire pour une meilleure efficacité ? Selon quel mode d'action réagissent et pendant combien du temps ces produits restent efficaces ? Jusqu'à quelle température ces produits conservent leurs efficacités ? Ces produits sont-ils compatibles avec le béton et n'affectent pas ses performances ? Ont-ils un effet positif sur la durabilité du béton en augmentant la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) ? Les molécules inhibitrices de ces produits diffusent-elles jusqu'aux armatures à travers le béton d'enrobage dans un temps raisonnable, et en quantité suffisante ?

Les principaux aspects d'un projet visant à combler ce vide constaté dans la littérature sont présentés dans ce mémoire. Cette étude menée dans des conditions du laboratoire contrôlées, a pour objectif d'une part, d'étudier l'efficacité du N,N'-diméthylaminoéthanol (DMEA), un composé à base d'AMA utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en présence d'ions chlorures. L'accent est mis sur l'intérêt de l'emploi de ce composé afin de répondre aux questions précitées. D'autre part, cette étude visait à déterminer, une valeur fiable de concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'amorçage de la corrosion de l'acier, permettant de mieux prédire la durée de vie des structures en béton armé réalisées à base de matériaux locaux, et exposées au milieu marin méditerranéen de notre région. De plus, nous nous sommes intéressés, à l'évaluation de l'effet du DMEA ainsi que deux autres composés à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4), en vue d'augmenter la (C_{crit}), dans le but d'améliorer la durabilité du béton armé face aux chlorures. Enfin, une étude de

caractérisation des bétons utilisés a été réalisée afin d'évaluer l'impact de ces composés sur les propriétés du béton à l'état frais et durci.

Afin de rendre compte de ce travail, le présent mémoire est composé de cinq chapitres répartis comme suit :

Au premier et deuxième chapitre, une synthèse bibliographique exhaustive a été présentée, concernant principalement :

- o le transfert des chlorures dans les matériaux cimentaire, et l'amorçage de la corrosion de l'acier dans le milieu alcalin simulant la solution interstitielle du béton chloruré, ainsi que dans le béton lui-même;

- o l'inhibition de la corrosion dans le béton armé exposé aux chlorures et techniques d'évaluation et de suivi de la corrosion de l'acier.

Le troisième chapitre présente les différents matériaux, méthodes et protocoles expérimentaux adoptés pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA, pour l'étude de l'amorçage de la corrosion des armatures, ainsi que pour la caractérisation des bétons utilisés.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude en solution simulant la solution interstitielle du béton, il se compose de deux parties. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité inhibitrice du N,N'-diméthylaminoéthanol (DMEA) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en présence des chlorures, moyennant une campagne d'essais gravimétriques et mesures électrochimiques. En deuxième partie, une étude sur la concentration critique en chlorure (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier de construction a été présentée, l'accent est mis ainsi sur l'effet de cet inhibiteur (DMEA) ainsi que deux autres à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur la valeur de la (C_{crit}).

Quant au cinquième chapitre, il a été consacré dans une première partie, à l'étude de l'effet du DMEA, du Na_3PO_4 et du K_2HPO_4 sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. Dans une seconde partie, à l'évaluation de la concentration critique en chlorures (C_{ccit}) et l'effet de ces trois composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur cette valeur de (C_{crit}), en utilisant des mesures électrochimiques sur des éprouvettes en béton armé. Et dans une troisième partie, à l'étude de la pénétrabilité du DMEA utilisé comme inhibiteurs de corrosion migrateur à travers le béton durci.

Ce travail se termine par une conclusion générale qui rappellera les principaux résultats obtenus dans la cadre de cette thèse. Nous donnerons également quelques perspectives qui nous paraissent intéressantes à développer.

CHAPITRE I.

TRANSFERT DES CHLORURES ET

AMORÇAGE DE LA CORROSION

DANS LE BÉTON ARMÉ

CHAPITRE I.**TRANSFERT DES CHLORURES ET AMORÇAGE DE LA
CORROSION DANS LE BÉTON ARMÉ****SOMMAIRE**

I.1. Introduction	8
I.2. Le matériau béton	9
I.2.1. Composition du béton de ciment	9
I.2.2. Structure poreuse et distribution des tailles des pores dans le béton	10
I.2.3. Solution interstitielle d'un matériau cimentaire, milieu simulant le béton	10
I.3. Corrosion des armatures d'acier dans le béton	11
I.3.1. L'acier dans le béton	11
I.3.2. La corrosion de l'acier dans le béton: considération générales	11
I.3.3. Initiation et propagation de la corrosion dans le béton	12
I.3.4. Processus de la corrosion des armatures dans le béton	13
I.3.5. Passivation/dépassivation des aciers dans le béton exposé au chlorures	15
I.3.5.1. Passivation	15
I.3.5.2. Domaine de passivation	16
I.3.5.3. Dépassivation due à la pénétration des chlorures	17
I.4. Diffusion des ions chlorures dans le béton	18
I.4.1. Les ions chlorures dans les matériaux cimentaires	18
I.4.1.1. Chlorures libres	19
I.4.1.2. Chlorures fixés	19
I.4.1.3. Isothermes d'interaction	20
I.4.2. Transport des ions chlorures dans le béton	21
I.4.2.1. Transport par diffusion	21
I.4.2.2. Transport par convection (zones de marnage)	24
I.4.3. Concentration critique en chlorures (seuil d'amorçage)	25
I.4.3.1. Expressions de la valeur du seuil d'amorçage	25
I.4.3.2. Seuil d'amorçage de la corrosion en solution simulant le béton	26
I.4.3.3. Seuil de l'amorçage de la corrosion dans le béton durci	27
I.4.3.4. Discussion	28
I.5. Contexte normatif	30
I.6. Conclusion :	32

CHAPITRE I.

TRANSFERT DES CHLORURES ET AMORÇAGE DE LA CORROSION DANS LE BÉTON ARMÉ

I.1. Introduction

La corrosion de l'acier d'armature due à la pénétration des chlorures est considérée comme l'une des causes principales de la dégradation des structures en béton armé exposées au milieu marin, et la plus importante en terme de maintenance (Dekoster 2003). Dans les pays industrialisés, des sommes considérables sont dépensées pour réparer les dégradations liées à cette pathologie, sans tenir compte de son impact économique important en raison de la perte de productivité de ces structures (FHWA 2002). En dépit de ces conséquences, la corrosion reste un phénomène inévitable et peut devenir une menace dramatique lorsque ses effets ne sont pas maîtrisés. En outre, la durabilité des ouvrages en béton armé exposés aux environnements marins dépend essentiellement de la tenue des aciers d'armature à la corrosion. Afin d'étudier et éventuellement contrôler cette pathologie, il est nécessaire de décrire le phénomène de transfert des ions chlorures, et de révéler les mécanismes de corrosion des armatures dans le béton.

Ce premier chapitre a pour objectif de fournir un état de l'art sur les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent les processus de corrosion de l'acier par action des ions chlorures dans les éléments en béton armé. Les aspects fondamentaux rappelés seront organisés en quatre parties. Dans la première partie, après des généralités sur le matériau béton et sa structure poreuse, des explications du caractère électrolytique des matériaux cimentaires seront abordées. La deuxième partie, sera consacrée aux processus électrochimiques responsables de la passivation/dépassivation de l'acier dans le béton armé. La troisième partie traitera de la pénétration des ions chlorures au sein du béton et leur concentration critique provoquant l'initiation de la corrosion des armatures. Subséquemment, en dernière partie nous rappellerons le contexte normatif et réglementaire sur les exigences applicables aux bétons armés utilisés dans des environnements marins.

I.2. Le matériau béton

I.2.1. Composition du béton de ciment

Le béton est l'un des matériaux les plus utilisés dans la construction à travers le monde, il est facile à fabriquer, résistant et se prête à une variété d'usages allant des travaux publics au design high-tech. Ce matériau composite constitué de ciment, de granulats, d'eau et éventuellement d'adjuvants offre aux constructeurs un outil extraordinaire pour dépasser les formes et les dimensions habituelles (Hassoune 2012). Le ciment est l'un des principaux constituants du béton qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte cimentaire chimiquement stable, qui conserve sa résistance et sa stabilité après durcissement, même sous l'eau. Il existe plusieurs types de ciment offrant des caractéristiques différentes; néanmoins, le ciment Portland (CEMI) est la base de la majorité des ciments disponibles sur le marché. Il est constitué d'au moins 95% de clinker, du gypse et éventuellement d'ajouts (Neville 2000). À l'état anhydre, le ciment Portland est majoritairement constitué de cinq composés qui sont identifiés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Composés usuels anhydres d'un ciment portland (Bertolini et coll. 2004)

<i>Composés</i>	<i>Composition</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Proportion</i>
<i>Silicate tricalcique</i>	$3CaO.SiO_2$	C_3S	45-60 %
<i>Silicate bicalcique</i>	$2CaO.SiO_2$	C_2S	5-30 %
<i>Aluminate tricalcique</i>	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	6-15 %
<i>Aluminoferrite tétracalcique</i>	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	6-8 %
<i>Gypse</i>	$CaSO_4.2H_2O$	CS	3-5 %

Lorsque les grains de ciment anhydres sont mis en contact avec l'eau de gâchage, un ensemble de réactions chimiques exothermiques se produisent, menant à la prise et au durcissement de la pâte de ciment; ce processus est dite "hydratation de ciment".

Les réactions d'hydratation conduisent à la formation de deux principaux produits : les silicates de calcium hydratés (gel de C-S-H) et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) ou portlandite (CH). Les C-S-H, que l'on trouve en plus grande quantité (50 à 70% du volume de la pâte de ciment), constituent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment durci dont vont dépendre les principales propriétés mécaniques du béton. Contrairement, la portlandite (CH) influence peu la résistance mécanique, mais combinée aux hydroxydes alcalins (NaOH et KOH) offre à la solution porale un pH basique supérieur à 12 (Neville 2000). C'est grâce à cette solution alcaline que les aciers placés dans le béton sont protégés contre la corrosion.

I.2.2. Structure poreuse et distribution des tailles des pores dans le béton

La pâte de ciment hydraté est un système poreux constitué de pores de géométrie complexe et de dimensions très variables. Les différentes gammes de tailles de pores peuvent être divisés en trois catégories : les vides, les pores capillaires et les pores de gel (Bertolini *et coll.* 2004, Mehta *et coll.* 2006).

- Les vides, sont dus aux inclusions d'air provenant de l'air occlus lors de la mise en place du béton frais ou d'air entraîné par un adjuvant entraîneur d'air. Leurs dimensions peuvent atteindre un diamètre de quelques millimètres;

- Les pores capillaires, sont des espaces intergranulaires de la pâte fraîche créés lors du malaxage du béton. Ces espaces représentent à terme la partie du volume de la pâte qui n'a pas été remplie par les produits d'hydratation, ils peuvent être ou non remplis d'eau. Leurs volumes et leurs dimensions décroissent au cours de l'hydratation et ils peuvent augmenter avec l'augmentation du rapport eau/ciment (E/C), selon (Rouleau 2013). C'est par ces espaces que les différents espèces chimiques provoquant la corrosion atteignent les barres d'armature d'acier noyées dans le béton;

- Les pores de gel, sont relatifs aux hydrates, en particulier au gel C-S-H; étant d'une échelle plus petite, ils ne jouent aucun rôle dans le phénomène de corrosion (Rouleau 2013). On distingue, en général, deux types de ces pores : les pores inter-lamellaires ou inter-cristallites, qui sont situés entre les particules de gel; et les pores inter-feuillets ou intra-cristallites, qui sont situés à l'intérieur même des particules du gel. Il s'agit d'espaces extrêmement petits, de l'ordre de quelques Angströms (Mehta et coll. 2006).

La porosité volumique totale d'un béton ordinaire durci peut être supérieur à 10%, ce qui lui confère une certaine perméabilité aux gaz et liquides; ainsi, une accessibilité à certaines espèces chimiques telle que les ions chlorures et sulfates (Nobel Pujol 2004).

I.2.3. Solution interstitielle d'un matériau cimentaire, milieu simulant le béton

La composition de la solution contenue dans les pores de la pâte du ciment hydraté est fortement influencée par le type et la composition du ciment utilisé, et également par l'âge du béton. Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'étudier la composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires; parmi eux celle de (Longuet *et coll.* 1973) qui ont effectué l'extraction de cette solution par l'application d'une pression de 375 MPa à des pâtes de ciment durcies. Selon ces auteurs, la composition chimique du fluide extrait est constituée majoritairement d'ions potassium (K^+), d'ions sodium (Na^+) et d'ions hydroxyles (OH^-). D'autres travaux, plus récents, réalisés par (Taylor 1997, Bertolini *et coll.* 2004); confirment les observations de (Longuet *et coll.* 1973). (Bentur *et coll.* 1997), trouvent en plus des éléments cités précédemment, la présence d'ions calcium (Ca^{2+}) et sulfate (SO_4^{2-}) à des concentrations

variables; ainsi, ces concentrations varient, en premier lieu avec le temps pour atteindre une valeur maximale entre 28 jours à quelques mois de cure, et en second lieu avec le type et la composition du ciment utilisé. Ce constat a été confirmé très récemment par (Cherif *et coll.* 2017), qui ont constaté une présence significative des ions calcium (Ca^{2+}) et sulfate (SO_4^{2-}) dans la solution contenue dans les pores d'une pâte de ciment; selon ces auteurs, ces deux espèces ne peuvent être négligées dans les études de transport ionique à travers les matériaux cimentaires.

En contact direct avec l'acier d'armature, la solution interstitielle des pores du béton permet la formation d'un film passif à l'interface acier/béton. Ce film agit comme une couche protectrice protégeant les armatures présentes dans le béton contre la corrosion.

Un milieu simulant le béton doit posséder les mêmes propriétés et caractéristiques que la solution interstitielle du béton, particulièrement son pH. La solution la plus utilisée dans la littérature pour reproduire d'une manière simplifiée les caractéristiques chimiques d'un béton sain, est composée de : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, sans et avec l'addition du NaOH et/ou KOH, (Alonso *et coll.* 1989, Jamil *et coll.* 2003, Abdelhaleem *et coll.* 2010, Hu *et coll.* 2010).

I.3. Corrosion des armatures d'acier dans le béton

I.3.1. L'acier dans le béton

La durabilité des ouvrages en béton armé dépend essentiellement de l'état de l'acier constituant les armatures vis-à-vis de la corrosion. Lorsque les barres d'armature sont noyées dans le béton frais, la forte alcalinité de la solution des pores du béton ($\text{pH}>12$) conduit à une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche protectrice mince d'oxyde et/ou d'hydroxyde de fer; ce phénomène est appelé passivation (Andrade *et coll.* 1995). Cette couche protectrice est appelée également film passif; elle permet une protection chimique des armatures dans le béton en diminuant la progression de la corrosion à quelques micromètres par an (Rosenberg *et coll.* 1989). Cependant, les structures en béton armé sont souvent soumises à des conditions environnementales sévères, impliquant la pénétration de certains agents agressifs à travers la porosité du béton d'enrobage, tels que les ions chlorures, ions sulfates et gaz carbonique. En présence d'eau et d'oxygène, la pénétration de ces agents agressifs jusqu'au pourtour des armatures, compromet la stabilité de la couche de passivation préalablement formée (Dehwah *et coll.* 2002). À ce moment, les réactions de corrosion s'accroissent, mettant fin à la période de passivation des armatures dans le béton.

I.3.2. La corrosion de l'acier dans le béton: considérations générales

Il existe plusieurs types de corrosion des métaux dépendant principalement de l'environnement et du milieu agressif. La corrosion des aciers dans les ouvrages en béton

armé a principalement lieu suite à la carbonatation du béton d'enrobage et/ou la pénétration des ions chlorures; elle est de deux types :

- Corrosion généralisée par carbonatation du béton, elle se caractérise par la pénétration du dioxyde de carbone de l'atmosphère dans le béton d'enrobage. Dans ce cas, le dioxyde de carbone réagit avec les hydrates de la pâte de ciment en provoquant un abaissement du pH de la solution interstitielle du béton. Cette réaction conduit à une déstabilisation de la couche protectrice formée sur la surface de l'acier (Nobel Pujol 2004);

- Corrosion localisée (par piqûres), qui est due aux attaques par les ions chlorures dans le milieu marin; ces ions pénètrent dans la structure poreuse du béton pour atteindre les aciers d'armature, une fois une concentration seuil au pourtour des armatures est obtenue, ces ions vont former des complexes avec les ions métalliques déstabilisant ainsi la couche protectrice (Hussain et coll. 1995, Ming-Te et coll. 2005).

Le risque de corrosion de l'acier dans le béton est plus important en présence d'oxygène et d'une humidité relative comprise entre 70% et 80%. Dans des conditions climatiques sèches (humidité relative inférieure à 40%, donc, absence d'électrolyte), ou lorsque le béton est totalement immergé dans l'eau désaérée (manque d'oxygène); les risques de corrosion sont plus limités (Pedferri 1996). Ainsi, l'évolution de la corrosion de l'acier dans le béton dépend également d'autres paramètres comme le rapport eau/ciment (E/C), le type et la composition du ciment utilisé, le pH de la solution des pores du béton, la qualité de l'interface acier/béton, l'épaisseur du béton d'enrobage, les conditions climatiques, etc. (Shamsad 2003).

I.3.3. Initiation et propagation de la corrosion dans le béton

Selon le modèle de Tuutti (Tuutti 1982), la durée de vie des structures en béton armé, est en fonction de deux étapes successives, qui gouvernent les processus de dégradation des matériaux (Figure I.1) :

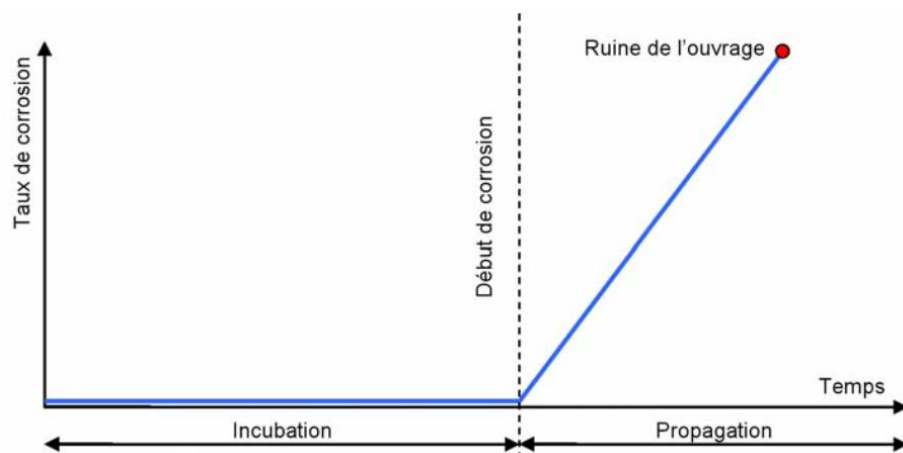


Figure I.1 : Diagramme de TUUTTI, évolution de la corrosion d'une armature du béton armé, tiré de (Deby 2008)

La première étape est la période d'amorçage où d'incubation : l'armature d'acier est passivée initialement par les propriétés alcalines de la solution interstitielle du béton où des processus physicochimiques à l'origine de la corrosion des armatures peuvent avoir lieu à l'échelle microscopique; mais aucune dégradation n'est visible à l'échelle macroscopique. La période d'amorçage se termine par la dépassivation du métal, et l'initiation de la phase de propagation de la rouille par le développement des réactions d'oxydation à la surface des armatures. Les produits d'oxydation expansifs entraînent un gonflement qui finira par l'apparition des fissures au niveau du béton d'enrobage. Cela conduit à la diminution de la capacité fonctionnelle de la structure considérée. La période de propagation se termine lorsqu'un état limite est atteint, au-delà duquel les conséquences de la corrosion ne peuvent plus être tolérées (Bertolini *et coll.* 2004). Comme la durée de la phase d'amorçage est primordiale pour la conservation des armatures, le béton d'enrobage doit être conçu de tel façon qu'il soit capable d'empêcher ou au moins retarder la dépassivation des aciers. En effet, la durée d'amorçage de la corrosion dépend d'un certain nombre de paramètres comme l'épaisseur du béton d'enrobage, la pénétrabilité du béton, la capacité de fixations des chlorures par la pâte de ciment hydraté, etc.

D'après la description de Tuuti [TUUT 82], la façon la plus simple et la plus efficace pour améliorer la durabilité des ouvrages en béton armé consiste à augmenter la durée de la période d'incubation. C'est l'approche qui est choisie pour ce travail, où seule la période d'incubation est traitée. La durée de vie des structures en béton armé est donc évaluée dans ce cas à partir de la durée de la période d'incubation. Il s'agit donc d'une approche conservatrice (sécuritaire), puisque cette phase ne conduit pas à une perte immédiate de capacité portante de l'ouvrage. Cette approche a été également suivi par la (AFGC 2004).

I.3.4. Processus de la corrosion des armatures dans le béton

Dans la plupart des cas de la corrosion des métaux, c'est la formation d'une pile électrochimique qui est à l'origine de ce phénomène. De même, la corrosion des armatures en acier dans le béton est un processus électrochimique qui implique l'existence d'une anode, d'une cathode et d'un milieu électrolytique qui est la solution interstitielle du béton, pour constituer une pile électrochimique (Rosenberg *et coll.* 1989, Bertolini *et coll.* 2004). L'armature dans le béton joue le rôle à la fois de l'anode, de la cathode et du conducteur électrique.

La création des piles électrochimiques sur la surface des aciers conduit à la dissolution du métal dans les zones anodiques en présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), selon la réaction d'oxydation suivante :



Dans les zones cathodiques, les électrons ainsi libérés par les réactions anodiques (I.1) sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxyles :



Ensuite, les ions hydroxyde (OH^-) formés aux sites cathodiques peuvent se combiner avec les ions ferreux (Fe^{2+}) pour donner une précipitation sous forme d'hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



La Figure I.2 représente une synthèse des différents processus de corrosion mis en jeu dans le béton armé.

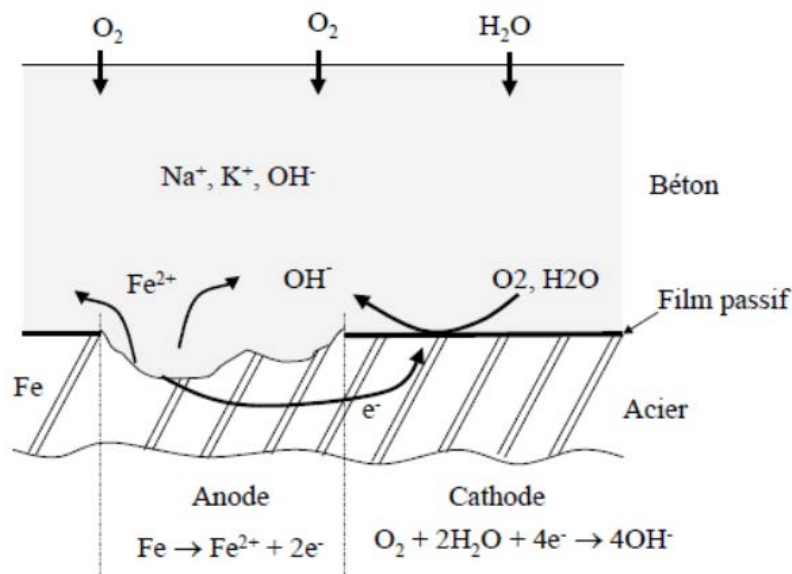
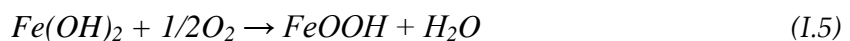
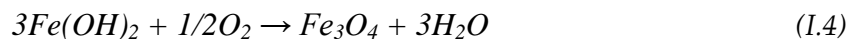


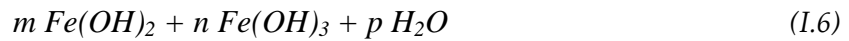
Figure I.2 : Processus de corrosion dans un élément en béton armé (Liu 1996)

L'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$) ainsi produit peut réagir en suite dans une seconde étape avec l'eau et l'oxygène présents à la surface des armatures. Cette réaction conduit à la formation de l'oxyde ferrique hydraté ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) et/ou ($FeOOH, H_2O$) (Brevet *et coll.* 1987, Amaral *et coll.* 1999).

Cette évolution peut être représentée par les deux relations suivantes :



Les oxydes et hydroxydes de fer formés suite aux réactions de la corrosion peuvent avoir des formules plus complexes que celles évoquées précédemment. Selon (Liu 1996), ces produits peuvent faire entrer dans leur composition un certain nombre de molécules d'eau, permettant la formation de nombreux autres produits à partir du même oxyde. La composition de la couche des produits de corrosion dans ce cas est donnée par l'équation suivante :



Les valeurs de m , n et p varient en fonction de certains paramètres, comme le pH de la solution interstitielle du béton et la concentration en oxygène à l'interface acier/béton.

Les produits de corrosion formés sur la surface de l'armature ont la particularité d'avoir un volume plus important que celui du métal à l'état initial, comme le montre la figure I.3, (Tuutti 1982, Liu 1996). En conséquence, des contraintes au pourtour des armatures sont créées, ce qui peut conduire à l'apparition des fissurations et/ou éclatement total de la section du béton d'enrobage. Cela, favorise encore la pénétration des agents agressifs à travers le béton, le résultat est, une augmentation significative du taux de corrosion suivie par une diminution de la section effective de l'acier d'armature et donc, une chute de la capacité structurale de l'élément en béton armé.

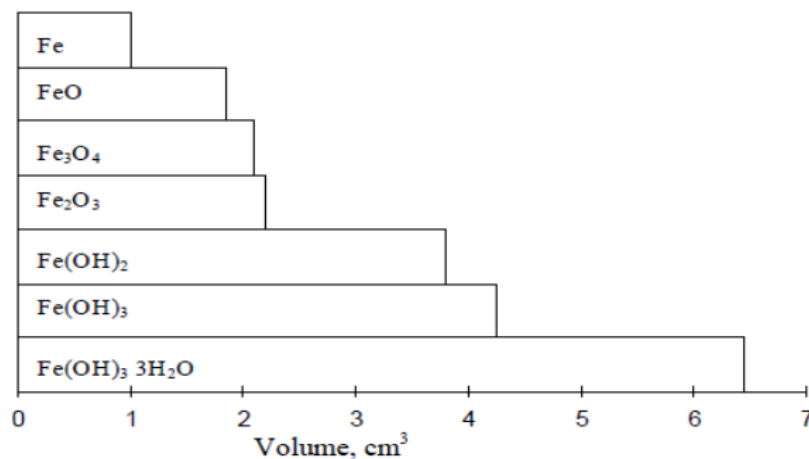


Figure I.3 : Volume relatif du fer et des produits de corrosion (Liu 1996)

I.3.5. Passivation/dépassivation des aciers dans le béton exposé au chlorures

I.3.5.1. Passivation

Selon (Joiret *et coll.* 2002, Shamsad 2003, Freire *et coll.* 2009), l'acier d'armature dans le béton est peut-être dans un état passif, comme il peut être en état semi passif ou actif. En état passif, le film d'oxyde se forme lentement et se compose de Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 . En revanche, dans le cas de l'état semi-passif, le film d'oxyde est constitué d'une double couche, la première est composée de Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 , tandis que, la deuxième est formée du mélange de α - FeOOH et de Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 . Due à sa formation rapide, cette dernière est inhomogène et poreuse et, en conséquence, elle est moins efficace contre la corrosion. L'épaisseur de la couche passive est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} μm (Polder *et coll.* 2002); toutefois, sa composition et sa structure exacte demeurent largement discutées du fait de sa dépendance de plusieurs facteurs tels que : la nature et la composition du ciment utilisé, la température, la durée d'hydratation, etc. (Freire *et coll.* 2009, Garcia 2013).

I.3.5.2. Domaine de passivation

Grâce aux réactions d'hydratation du ciment, le pH de la solution interstitielle du béton sain est supérieur à 12. Avec cette valeur élevée du pH, l'acier dans le béton se recouvre d'une couche passive protégeant les aciers contre la corrosion. Cette passivation peut être présentée par le diagramme de Pourbaix (Pourbaix 1975) qui représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

La figure I.4 montre un exemple du diagramme Potentiel = f(pH) pour le système Fe-H₂O à T=25°C et P=1atm, en tenant compte seulement de l'hématite (Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄). La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10⁻⁶ mol/l. Dans cette figure, les lignes pointillées représentent les limites de stabilité de l'eau à la pression atmosphérique : en dessous de la ligne ((a), figure I.4), l'eau se réduit en formant de l'hydrogène, et au-dessus de la ligne ((b), figure I.4) l'eau s'oxyde en formant de l'oxygène.

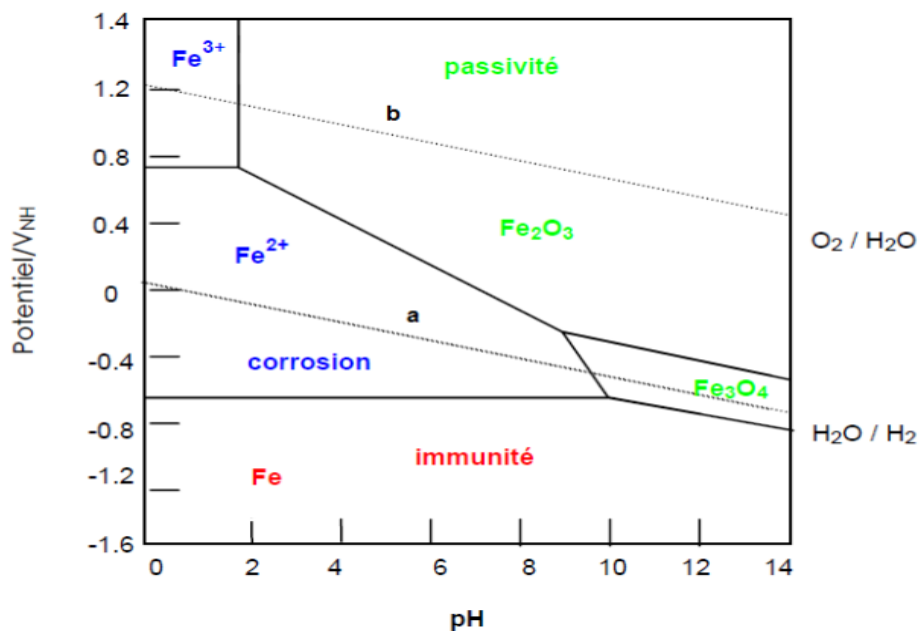


Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du système Fe-H₂O à 25°C (Pourbaix 1975)

Ce diagramme (figure I.4) montre la possibilité de la formation d'oxydes à la surface du fer dans des solutions à pH basique (milieu alcalin), ce qui permet la passivation de l'acier. Dans ce domaine, la corrosion du fer ne se produit en principe pas, car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxydes sont insolubles (couche passive stable). Par contre en milieu acide et neutre, le fer peut réagir avec les protons accompagnés d'un dégagement d'hydrogène. Ainsi, dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits pleins indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour lesquelles une espèce est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- Corrosion du métal : zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe²⁺ et Fe³⁺);
- Immunité du métal : zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe);

o Passivation du métal : zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). La passivité du fer est assurée dans un large intervalle du potentiel électrochimique à partir d'un pH égal à 8. Elle est très aisée pour des pH supérieurs à 10.

La dépassivation de l'acier dans le béton peut se produire en présence des ions chlorures au niveau de la surface des armatures en quantité suffisante (Vervisch 2009, Vincent 2009, Rouleau 2013)

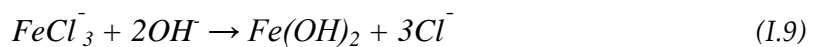
1.3.5.3. Dépassivation due à la pénétration des chlorures

Les ions chlorures dans le milieu marin constituent un facteur important de risque pour le béton armé. Ils pénètrent en effet, à travers la structure poreuse du béton d'enrobage et peuvent provoquer la corrosion des armatures initialement protégées par la couche passive formée grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton. La dépassivation des aciers est initiée lorsque le front de pénétration des ions chlorures traverse le béton d'enrobage et atteint le premier lit d'armatures en quantité suffisante afin d'attaquer la couche passive, en certains points localisés. La couche passive est alors détruite localement et laisse apparaître des zones anodiques où l'acier se dissout. Le reste de la surface de l'acier qui est encore passivée correspond aux zones cathodiques. En ce moment, la surface des zones cathodiques étant beaucoup plus importante que celle des zones anodiques, alors la dissolution de l'acier s'effectue en profondeur plutôt qu'en surface, engendrant des piqûres sur la surface du métal (Neville 1995).

La présence des ions chlorures en quantité suffisante modifie la morphologie de la couche passive formée à la surface de l'acier en donnant des ions $FeCl_3^-$ ou $FeCl_2$, selon les réactions suivantes :



Les ions formés ainsi, consomment les ions OH^- présents, selon les réactions suivantes :



Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent aux sites cathodiques à travers le métal, pour se combiner avec l'eau et l'oxygène afin de produire des ions OH^- , selon la réaction suivante :



Ce processus électrochimique entraîne une forte diminution du pH, et à un recyclage des ions chlorures (figure I.5).

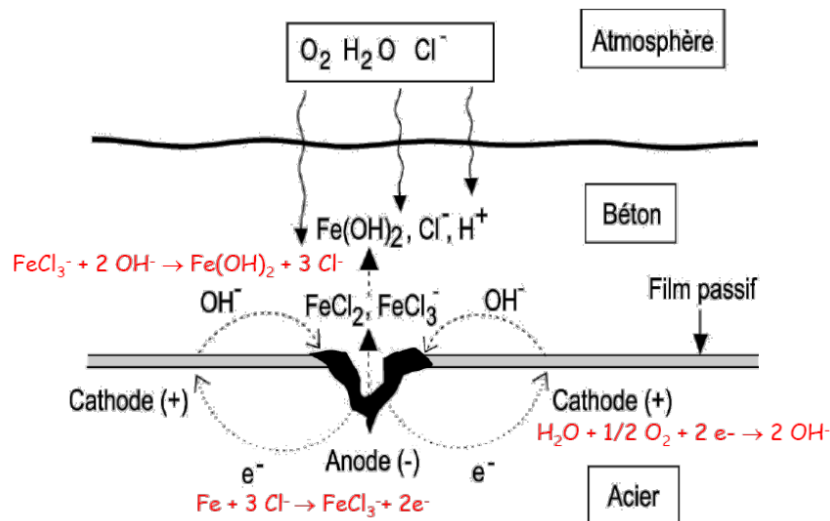


Figure I.5 : Processus électrochimique de corrosion induite par les chlorures (Ollivier et coll. 1992)

Les produits de corrosion formés occupent un volume supérieur au à celui de l'acier à l'état initial, ce qui entraîne une pression interne dans le béton conduisant à l'apparition des fissures ou l'éclatement du béton d'enrobage. Ainsi, la corrosion provoque à une diminution de la section d'acier et une perte d'adhérence acier/béton.

La corrosion de l'acier ne se produit que lorsqu'une quantité de chlorures atteint une certaine valeur dite "concentration critique en chlorure, C_{crit} ". A partir de cette concentration critique, la solution dans les pores du béton devient instable et plus acide pour autant qu'elle soit mise en présence d'eau et d'oxygène (Schiessl *et coll.* 1990, Andrade *et coll.* 2002, Assouli *et coll.* 2005, David *et coll.* 2009). Cette instabilité correspond à la dépassivation de l'acier (Castellote *et coll.* 2002, Manera *et coll.* 2008). La concentration limite en chlorures est en fonction du ratio entre la concentration des ions chlorures (ions activant) et celle des ions hydroxyle (ions passivant) présents dans la solution interstitielle. L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur l'existence de ce rapport critique, néanmoins, la difficulté réside dans la détermination avec précision de sa valeur qui amorce la corrosion. Beaucoup d'études ont été menées sur ce sujet mais, le nombre important de facteurs influençant la concentration critique est à l'origine de la diversité des résultats à propos de ce rapport ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$).

I.4. Diffusion des ions chlorures dans le béton

I.4.1. Les ions chlorures dans les matériaux cimentaires

Les chlorures présents dans le béton et qui peuvent provenir soit, au moment du gâchage par l'utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés, soit par l'atmosphère (milieu marin, sels de déverglage, produits chimiques, ect.); ont été identifiés comme étant l'élément déclencheur du processus chimique menant à la corrosion des armatures des structures en béton armé.

Lors de la diffusion des chlorures dans un matériau cimentaire, une partie de ces ions réagit avec les hydrates de la pâte de ciment. Il convient en conséquence de distinguer deux types de chlorures : les chlorures libres sous forme ionique dans la solution aqueuse interstitielle, et les chlorures liés, fixés physiquement ou chimiquement par la matrice cimentaire. Les chlorures totaux constituent la somme des chlorures libres et liés.

A priori, seuls les chlorures libres dans la solution interstitielle peuvent jouer un rôle actif dans le processus de corrosion des armatures dans les matériaux cimentaires. Toutefois, ce point de vue a été très discuté par la suite (Reddy et coll. 2002), ainsi, le seuil d'amorçage de la corrosion est très souvent exprimé en chlorures totaux pour des commodités expérimentales et rarement en chlorures libres (Angst et coll. 2009). En utilisant la quantité des chlorures libres ou totaux pour l'identification des critères d'amorçage de la corrosion, il faut quoiqu'il en soit connaître la capacité de fixation par le matériau.

1.4.1.1. Chlorures libres

Les ions chlorures libres sont dissous dans la solution interstitielle, ils sont capables de se déplacer dans la phase liquide sous gradient de concentration. Ces derniers sont les principaux acteurs dans les processus de la corrosion des armatures lorsque leur teneur au niveau des armatures dépasse un seuil critique (Alonso *et coll.* 2000, Angst *et coll.* 2009, Garcia 2013).

1.4.1.2. Chlorures fixés

Les hydrates du ciment ne sont pas inertes, ils interagissent avec les ions de la solution interstitielle par des réactions physico-chimiques. En effet, les chlorures liés dans les matériaux cimentaires sont soit adsorbés sur les parois solides dans les pores (fixation physique), soit liés chimiquement dans la matrice cimentaire par réaction avec certains composés (fixation chimique) :

i. Chlorures fixés physiquement

C'est la partie la moins connue compte tenu de sa complexité, qui peut être résumée particulièrement du fait que l'adsorption physique ne nécessite qu'une faible énergie d'activation et une faible chaleur de réaction (Tahlaiti 2010). Selon (Beaudoin *et coll.* 1990), la fixation physique des chlorures par la matrice cimentaire est caractérisée principalement par la surface offerte par les pores et la nature des hydrates de ciment. Ainsi, cette fixation physique peut dépendre également du rapport CaO/SiO_2 des C-S-H; un rapport faible conduit à une fixation plus faible puisque la charge positive à la surface des pores est plus petite (Beaudoin *et coll.* 1990).

ii. Chlorures fixés chimiquement

Les chlorures liés chimiquement résultent principalement de la formation des monochloroaluminates de calcium hydratés (ou sel de Friedel, $C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et des monochloroferrites de calcium hydratés ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) à partir des aluminates tricalciques (C_3A) et des aluminoferrites tetracalciques (C_4AF), respectivement (Luo *et coll.* 2003). De ce fait, la quantité de sulfates présents dans le ciment tend à réduire la fixation chimique des chlorures, en réagissant avec les aluminates par formation de sulfoaluminates de calcium. Selon (Baroghel-Bounny 1995) d'autres réactions sont possibles, en particulier, les ions chlorures sont susceptibles de réagir avec les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cette réaction est encore mal connue et très peu de données sont disponibles à l'heure actuelle.

I.4.1.3. Isothermes d'interaction

Les chlorures liés sont fonction des chlorures libres suivant une courbe appelée isotherme d'interaction (figures I.6). Conventionnellement, les concentrations sont rapportées aux quantités qui les contiennent; en mol/kg de solide pour les chlorures liés et en mol/m³ de solution interstitielle pour les chlorures libres (Nguyen 2006).

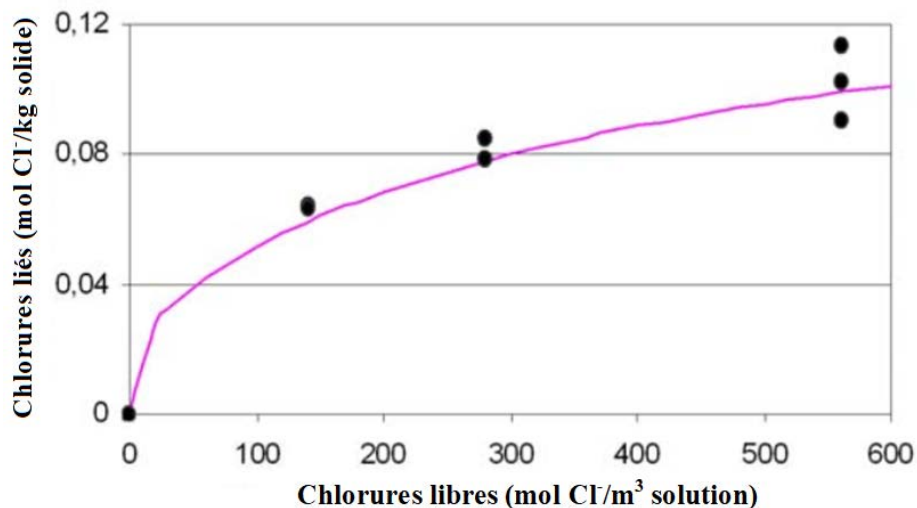


Figure I.6 : Allure classique d'une isotherme d'interaction (Nguyen 2006)

L'interaction des chlorures est décrite mathématiquement par les isothermes : linéaire, Langmuir ou Freundlich.

○ Isotherme linéaire : cette isotherme ne représente pas précisément le mécanisme d'absorption d'ions chlorures, il sous-estime le taux d'absorption des chlorures pour une faible concentration en chlorures libres et le surestime pour une concentration élevée (Tang *et coll.* 1993). Elle est exprimée par la relation suivante :

$$C_b = \alpha C_f \quad (I.12)$$

○ Isotherme de Freundlich : cette isotherme traduit des situations où la concentration en chlorures de la solution est supérieure à 0.01 mol/l (Tang *et coll.* 1993), elle s'exprime par :

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (I.13)$$

○ Isotherme de Langmuir : contrairement à l'isotherme précédente, celle-ci correspond à une solution dont la concentration en chlorures est inférieure à 0.05 mol/l (Zibara 2001). Cette isotherme s'écrit comme suit :

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (I.14)$$

où : C_f et C_b : représentent respectivement, la concentration des chlorures libres et liés.

α , β : sont des constantes ajustées en fonction des résultats expérimentaux.

I.4.2. Transport des ions chlorures dans le béton

Les ions chlorures peuvent pénétrer dans le béton selon divers mécanismes. Le premier est lié à la perméabilité du béton, il s'agit d'un entrainement (mécanique) de ces corps par l'eau qui pénètre dans le béton sous l'action d'une humidification ou d'une pression. Le second mécanisme concerne le béton constamment saturé au contact d'une solution contenant les chlorures. La pénétration dans ce cas est alors due à un gradient de concentration, donc à une diffusion. Lorsque le béton est partiellement saturé, l'eau est rapidement absorbée en raison de la dépression dans les pores du béton. Les chlorures dans ce cas, se déplacent en masse avec le liquide par convection (Tahlaiti 2010, Garcia 2013).

I.4.2.1. Transport par diffusion

Dans les parties totalement immergées, le béton est constamment saturé en eau. Alors, les ions chlorures se propagent à travers le matériau uniquement grâce au gradient de concentration, c'est la diffusion pure. Dans ce cas, un coefficient de diffusion peut être évalué en régime stationnaire ou en régime non-stationnaire (transitoire); deux types du coefficient de diffusion ont été ainsi définis, respectivement, le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de diffusion apparent. La mesure du coefficient de diffusion des chlorures peut s'effectuer ainsi, soit par essai de diffusion naturelle, soit par essai de migration par l'application d'un champ électrique afin d'accélérer la pénétration des ions au sein du matériau cimentaire.

i. Mesure en régime stationnaire

En régime stationnaire, en considérant un déplacement unidirectionnel des chlorures sans tenir compte des interactions avec la matrice solide, le phénomène de diffusion est souvent décrit par la première loi de Fick :

$$J_e = -D_{eff} \frac{\partial C_{Cl}}{\partial x} \quad (I.15)$$

avec, J_e est le flux mesuré en régime permanent, exprimé en (mol/m².s), D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce considérée, exprimé en (m²/s), C_{Cl} sa concentration en (mol/m³) et x est la position en (m). C'est donc le gradient de concentration qui est le moteur de la diffusion dans ce cas, le signe négatif indique que le flux est dirigé dans la direction des faibles concentrations.

La durée de l'essai de diffusion naturelle est en fonction des caractéristiques du matériau cimentaire (type du ciment, E/C, etc.) et de l'épaisseur de l'échantillon. Toutefois, le délai d'obtention du régime permanent est très long, plus d'un an pour un échantillon du béton ordinaire de 3 cm d'épaisseur (Deby 2008).

Dans le but d'accélérer le transport des chlorures à travers les matériaux cimentaires, l'essai de migration a été développé. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel entre les deux extrémités de l'échantillon mis en place dans une cellule de migration développée spécialement pour cet essai (Figure I.7). Cette cellule est composée de deux compartiments entourant l'échantillon. Le compartiment amont, comportant la solution chlorée et le compartiment aval dépourvu de chlorures. Un champ électrique externe est appliqué à l'échantillon par l'intermédiaire de deux électrodes placées respectivement, à l'amont pour la cathode (-) et à l'aval pour l'anode (+). Lors de l'application du champ électrique, les ions migrent vers l'électrode dont la charge est de signe opposé. Les concentrations initiales dans les deux compartiments sont maintenues constantes au cours de l'essai par le renouvellement régulier des deux solutions (Amiri *et coll.* 2001, Deby 2008).

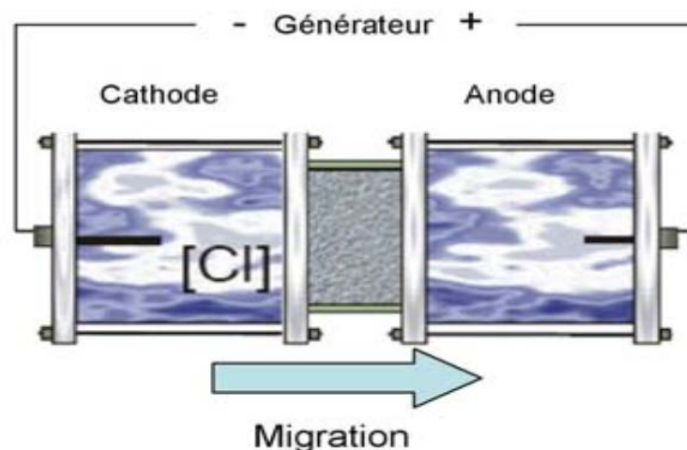


Figure I.7 : Principe de la cellule de migration (Deby 2008)

Dès que le régime permanent est atteint, c'est-à-dire que le flux devient constant au cours du temps, le coefficient de diffusion effectif peut être déterminé à partir de la relation de Nernst-Planck. Selon (Andrade 1993), l'application d'une différence du potentiel suffisamment importante, supérieure à 10V permet de négliger le terme relatif à la diffusion par rapport aux flux dû au champ électrique qui est le plus prépondérant. En écartant le terme diffusif et

en considérant que le potentiel électrique local n'est dû qu'à la différence du potentiel appliquée à l'éprouvette, le coefficient de diffusion effectif s'écrit :

$$J_e = -D_{eff} \frac{C_0 FE}{RTL} \quad (I.16)$$

où, J_e est le flux effectif en régime stationnaire mesuré dans le compartiment aval ($\text{mol/m}^2.\text{s}$), D_{eff} le coefficient de diffusion effectif, exprimé en (m^2/s), C_0 est la concentration en chlorure en amont (mol/m^3), F la constante de Faraday (96480 J/Vmol), T la température (K), E la différence du potentiel entre les deux extrémités de l'éprouvette (V), et L son épaisseur (m).

ii. Mesure en régime transitoire

L'essai de diffusion en régime transitoire est basé sur le même principe que pour l'essai de diffusion en régime stationnaire. Un échantillon du béton est exposé à une solution chlorée où les ions chlorures pénètrent au sein du matériau par diffusion. La différence fondamentale par rapport à l'essai précédent, c'est que dans le cas de la diffusion en régime transitoire, un profil de concentration des chlorures est déterminé (Figure I.8), au lieu de mesurer le flux des chlorures passant du compartiment amont vers le compartiment aval, dans le cas de la diffusion en régime stationnaire (Nilsson *et coll.* 1996).

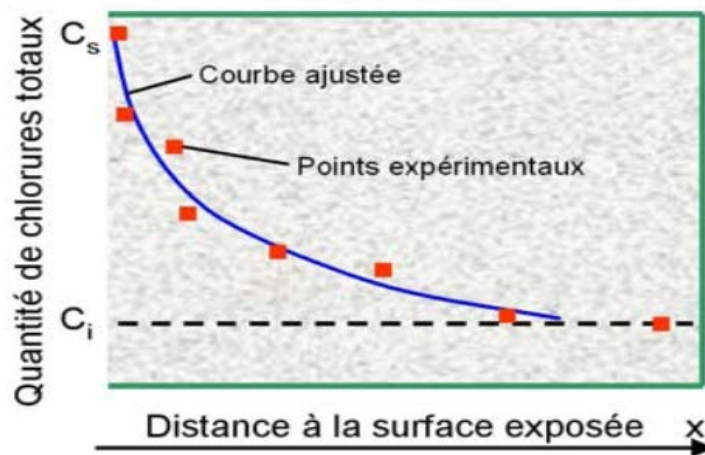


Figure I.8 : Profil en chlorures dans le béton après immersion (Nilsson *et coll.* 1996)

À partir de ce profil, la solution analytique de la seconde loi de Fick en milieu semi infini est utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion apparent :

$$C(x,t) = C_i + (C_s - C_i) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app}(t)}} \right) \right] \quad (I.17)$$

avec, $C(x,t)$ la quantité de chlorures totaux (mol/kg de matériau) au temps t (s) et à l'abscisse x (m), C_s la concentration en surface de l'échantillon (mol/kg de matériau), C_i la concentration initiale dans l'échantillon (mol/kg de matériau) et D_{app} le coefficient de diffusion apparent, exprimé en (m^2/s).

Le coefficient de diffusion mesuré dans ce cas n'est donc pas le même que pour l'essai de diffusion en régime stationnaire. La mesure en régime non-stationnaire tient compte non seulement de la microstructure du béton, mais aussi de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire. L'avantage principal de cet essai est d'être une bonne simulation des conditions d'exposition réelles d'un ouvrage en béton avec une durée d'essai raisonnable. Cependant, la procédure d'obtention du profil en chlorures par grignotage et dosages chimiques est très longue et fastidieuse (Deby 2008).

Afin d'accélérer les mesures en régime transitoire, plusieurs essais de migration ont été proposés (Truc et coll. 2000). L'essai développé par Tang et Nilsson (Tang et coll. 1992) est le plus utilisé, il fait l'objet de la norme NT Build 492 (NTBuild 492 1999). Cet essai consiste à appliquer un champ électrique à travers l'éprouvette comme dans l'essai de migration en régime stationnaire, toutefois, l'équipement utilisé et la méthode de détermination du coefficient de migration sont légèrement différents.

1.4.2.2. Transport par convection (zones de marnage)

Pour les parties des ouvrages qui sont exposées aux marées, le phénomène de transfert des ions chlorures est plus complexe (figure I.9). Dans le cas de la marée montante le matériau partiellement sec subit une imbibition. Le déplacement des ions chlorures se décompose en deux phénomènes physiques:

- déplacement dû au gradient de concentration en ions chlorures (diffusion liée à la loi de Fick);
- déplacement dû au mouvement du liquide interstitiel dans le milieu poreux (convection).

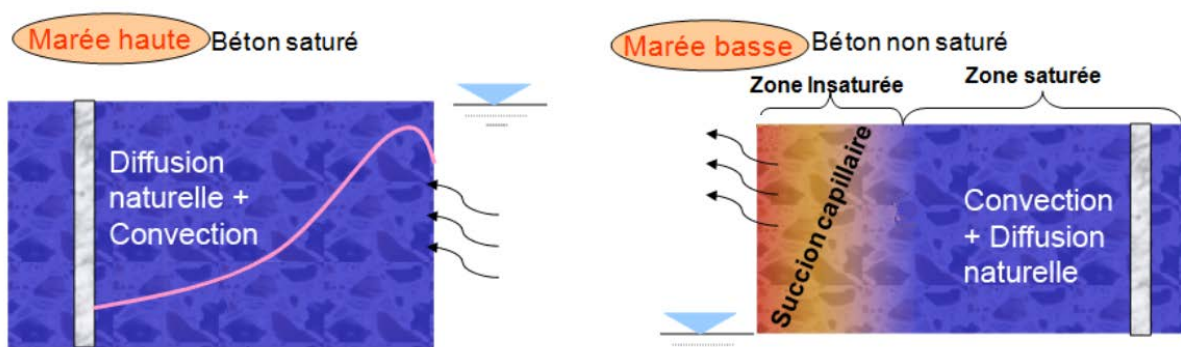


Figure I.9 : Mécanismes de transport des chlorures en zone de marnage (Tahlaiti 2010)

Dans le cas de la marée descendante (cas du séchage), ce phénomène devient beaucoup plus complexe. En effet, les ions chlorures se propagent par diffusion ou par convection seulement si la phase liquide est continue. Or, dans le cas du séchage, le mouvement de l'eau dans le matériau se fait au premier lieu sous forme liquide, puis à une certaine teneur en eau, la phase liquide n'est plus continue, et le transfert se transforme en forme de vapeur. Une

limite en teneur en humidité pour laquelle il n'y a plus de continuité de la phase liquide est constatée; dans ce cas, le mouvement des ions chlorures par convection et diffusion n'est alors plus possible (Tahlaiti 2010). Selon (Baroghel-Bounny 1995), cette limite en humidité relative est autour de 75-80%.

I.4.3. Concentration critique en chlorures (seuil d'amorçage)

I.4.3.1. Expressions de la valeur du seuil d'amorçage

La corrosion des armatures dans le béton se déclenche lorsque les chlorures atteignant la surface de l'armature sont en quantité suffisante pour dépassiver l'acier. Cette concentration, est généralement connue sous le terme de "concentration critique en ions chlorures" ou "seuil d'amorçage". La détermination de la concentration critique en ions chlorures (C_{crit}) a fait l'objet de nombreuses études et débats au cours de ces dernières années. Néanmoins, aucun accord n'a été signalé à ce jour à propos de cette quantité, du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres liés aux matériaux et aux milieux environnants. Sur le plan pratique, les principaux facteurs qui peuvent influencer la quantité de la concentration critique en ions chlorures sont : le pH de la solution des pores, la nature et la quantité du ciment et additifs (capacité de fixation des chlorures, etc.), température du milieu, teneur en oxygène et humidité du béton (degré de saturation), (Glass *et coll.* 2000, Reddy *et coll.* 2002, Ann *et coll.* 2007, Angst *et coll.* 2009, Vincent 2009, Tahlaiti 2010, Garcia 2013, Meira *et coll.* 2014). Ainsi, selon (Bertolini *et coll.* 2009, Xu *et coll.* 2009). La valeur de la concentration critique en chlorures peut être également influencée par la méthode de détection utilisée; ou encore par la qualité de l'interface acier/solution, d'après (Figueira *et coll.* 2017).

La concentration critique en ions chlorures est couramment exprimée sous les deux formes suivantes :

- Rapport entre la teneur en chlorures totaux ou chlorures libres (si l'on considère que les chlorures liés ne participent pas à l'amorçage de la corrosion) et la masse de liant ou du béton sec;

- Rapport des concentrations entre les chlorures libres, c'est-à-dire que l'on retrouve en solution, et les ions hydroxyde, ($[Cl^-]/[OH^-]$).

Cette dernière expression a été considérée, comme étant la forme la plus appropriée pour exprimer la concentration critique en ions chlorures (Kayali *et coll.* 1995, Alonso *et coll.* 2000, Angst *et coll.* 2009). Elle suggère que seuls les chlorures libres participent au processus de corrosion et que l'effet de passivation du béton est principalement attribué à la concentration en ions (OH^-) de la solution porale. Toutefois, il a été montré que le rapport ($[Cl^-]/[OH^-]$) est sensible au pH de la solution des pores au voisinage des armatures (Reddy *et coll.* 2002, Ann *et coll.* 2007, Angst *et coll.* 2009, Meira *et coll.* 2014). Or, d'un point de vue pratique, il est très

difficile de déterminer avec précision, le pH, la teneur en chlorures libres et la concentration en ions (OH^-) de la solution porale du béton. De plus, il a été montré que la mesure de la teneur en chlorures libres par extraction de la solution interstitielle peut conduire à une surestimation de la teneur en chlorures libres réelle, vu qu'une certaine quantité de chlorures fixés peuvent être libérés dans la solution lors de la méthode d'extraction (Byfors *et coll.* 1986, Glass *et coll.* 1996).

Compte tenu des incertitudes et difficultés associées à la mesure de la teneur en chlorures libres et de la concentration en ions (OH^-) de la solution porale, l'expression de la valeur de concentration critique en chlorures exprimée sous la forme de la teneur en chlorures totaux par rapport à la masse du ciment ou du béton sec, est la forme la plus employée. C'est une mesure comparativement plus simple, fiable et facile à mettre en œuvre. La concentration du Cl^- en (mol/l), ainsi que, le rapport ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$) sont couramment employés pour l'expression de la concentration critique en solutions synthétiques simulant la solution interstitielle du béton.

I.4.3.2. Seuil d'amorçage de la corrosion en solution simulant le béton

De nombreuses recherches ont été menées afin de déterminer la concentration critique en chlorures (C_{crit}) en milieu simulant le béton. Dans le tableau suivant, nous relevons les principales études réalisées dans ce contexte.

Tableau I-2 : Synthèse bibliographique : Teneurs critiques en ions chlorures (C_{crit}) déterminées dans des solutions alcalines simulant le béton :

Milieu d'étude	Seuil d'amorçage (mol/l)	Seuil d'amorçage ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$)	Références
Sol. alcaline pH = 11,6 à 12,4 pH = 13,2		0,6 0,83	(Schiessl <i>et coll.</i> 1990)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.		0,25-0,8	(Goni <i>et coll.</i> 1990)
Sol. alcaline	0,14		(Mammoliti <i>et coll.</i> 1996)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.		0,26	(Breit 1998)
Sol. alcaline		0,7-1,7	(Zimmermann <i>et coll.</i> 1999)
0,9 M NaOH	0,28		(Sagues 2001)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.	0,0056		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.		0,18-0,313	(Moreno <i>et coll.</i> 2004)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.	0,02		(Xu <i>et coll.</i> 2009)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à sat.	0,03		(Linhua <i>et coll.</i> 2012)

Ca(OH)_2 à sat.		1,0	(Hui et coll. 2012)
Ca(OH)_2 à sat.	0,05		(Nedal et coll. 2013)
Ca(OH)_2 à sat.	0,02		(Xu et coll. 2013)
Ca(OH)_2 à sat.		0,6	(Nahali et coll. 2014)
Ca(OH)_2 à sat.	0,03		(Linhua et coll. 2015)
Ca(OH)_2 à sat.	0,05-0,06		(Guojian et coll. 2016)
Ca(OH)_2 à sat. +KOH+NaOH +CaSO ₄ .H ₂ O		2,62-4,36	(Figueira et coll. 2017)

D'après ce tableau, la quantité de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion en solution alcaline simulant la solution des pores du béton, varie largement d'une étude à l'autre. Selon (Schiessl *et coll.* 1990), la valeur moyenne du rapport ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$) suffisante pour initier la corrosion des aciers, dans une solution alcaline dont le pH varie de 11,6 à 12,4, est de l'ordre de 0,6. Cette valeur a été confirmée par les résultats de (Nahali *et coll.* 2014), qui ont estimé que la valeur du rapport ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$) conduisant à la dépassement des aciers dans une solution saturée en Ca(OH)_2 , est autour de 0,6. Ce rapport critique est de l'ordre de 0,8, si le pH de la solution est de 13,2, d'après (Schiessl *et coll.* 1990). Même ordre de grandeur a été identifié par (Zimmermann *et coll.* 1999). Dans une autre étude plus récente, (Figueira *et coll.* 2017), ont évalué une quantité plus élevée; selon ces auteurs, la valeur de la (C_{crit}) estimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ peut varier entre 2,62 et 4,36, en fonction du pH de la solution d'étude et de l'état de l'interface acier/solution. D'autre part, dans les travaux de (Linhua *et coll.* 2012, Xu *et coll.* 2013, Linhua *et coll.* 2015), la valeur seuil d'amorçage exprimées en mole de (Cl^-) par litre (l) de solution, a été défini entre 0,02 à 0,03 mol/l. Cette valeur est de l'ordre de 0,05 à 0,06 mol/l selon (Guojian *et coll.* 2016), et peut atteindre 0,28 mol/l d'après (Sagues 2001).

I.4.3.3. Seuil de l'amorçage de la corrosion dans le béton durci

Compte tenu des incertitudes et difficultés associées à la mesure de la teneur en chlorures libres et de la concentration en ions (OH^-) de la solution porale à l'interface acier/béton, la teneur en chlorures totaux par rapport à la masse de ciment est l'expression la plus couramment employée pour exprimer la concentration critique en chlorures (C_{crit}) dans le béton. Le tableau ci-dessous regroupe une synthèse de différentes valeurs de concentration critique (C_{crit}) relative à des études menées par plusieurs chercheurs :

Tableau I-3 : Synthèse bibliographique : Teneurs critiques en ions chlorures déterminées dans le cas du mortier ou du béton exposés au laboratoire ou à l'extérieur (in-situ):

Matériau	Type d'exposition	Méthodes de détection utilisées	Seuil d'amorçage (% par poids du ciment)	Références
Béton	Laboratoire	RPL	0,1-0,2	(Locke et coll. 1980)
Béton	In-situ	MG	0,2-1,5	(Vassie 1984)
Pâte	Laboratoire	RPL	0,4	(Page et coll. 1986)
Béton	Laboratoire	RPL, EIS, MG	0,079-0,19	(Hope et coll. 1987)
Béton	In-situ	MG	0,32-1,9	(Treadaway et coll. 1989)
Béton	In-situ	MG	0,5	(Thomas et coll. 1990)
Béton	Laboratoire	Non mentionné	0,5-1,4	(Tuutti 1993)
Béton	Laboratoire	RPL	1,8-2,9	(Pettersson 1993)
Béton	Laboratoire	MG	0,7	(Tomas 1996)
Béton	Laboratoire	Ecorr	0,5-1,5	(Bamforth 1999)
Mortier	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,39-1,16	(Alonso et coll. 2000)
Béton	Laboratoire	RPL	0,22	(Alonso et coll. 2002)
Béton	Laboratoire	Ecorr	0,78-0,93	(OH et coll. 2003)
Mortier	Laboratoire	Ecorr	0,52-0,75	(Nygaard et coll. 2005)
Mortier	Laboratoire	Ecorr, RPL, EIS	0,2-0,4	(Ann et coll. 2007)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,97-1,83	(Vincent 2009)
Béton	Laboratoire	Ecorr, EIS	0,16-0,36	(Tahlaiti 2010)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,1-2,0	(Jinxia et coll. 2011)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	2,2	(Bouteiller et coll. 2013)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,3	(Rouleau 2013)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,6-1,2	(Garcia 2013)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	0,5-1,2	(Bolzoni et coll. 2014)
Béton	Laboratoire	Ecorr, EIS	0,13-0,3	(Soufi 2014)
Béton	Laboratoire	Ecorr, RPL	1,1-1,4	(Dimitrios et coll. 2015)
Mortier	Laboratoire	Ecorr, EIS	0,7	(Rong et coll. 2016)
Béton	Laboratoire	Ecorr	1,5	(Angst et coll. 2017)

* Ecorr : Potentiel de corrosion,

* RPL : Résistance de Polarisation Linéaire,

* EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique,

* MG : Mesures Gravimétriques (perte de masse),

NB: l'ensemble de ces méthodes seront présentées et détaillées dans le chapitre suivant.

I.4.3.4. Discussion

D'après cette étude bibliographique, on constate qu'il n'existe aucun consensus du point de vue de la valeur de la concentration critique en ions chlorures (Ccrit) requise pour l'initiation

de la corrosion de l'acier dans les matériaux cimentaires, du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres cités ci-dessus. Il s'agit malheureusement de plages de valeurs très grandes, qui se traduisent par une divergence d'une dizaine d'années de durabilité des structures considérées.

Dans la figure I.10 nous présentons un exemple de prédiction de la durée de vie d'une structure en béton armé exposée aux chlorures de l'eau de mer. Pour cet exemple, nous avons considéré un béton de durabilité potentielle élevée selon la classification donnée par la (AFGC 2004); avec un enrobage de 50mm, épaisseur recommandée pour les ouvrages en béton armé exposés au milieu marin, selon la norme (NF EN 206-1 2004).

Ainsi, selon les recommandations de la (AFGC 2004), il est possible de définir l'état limite de durabilité du béton armé par la dépassivation des armatures due à la pénétration des chlorures (frontière entre la période d'amorçage et la phase de propagation, limitée par la concentration critique en chlorures (C_{crit})). Deux valeurs moyennes du seuil d'amorçage, tirées du tableau I-3, ont été considérées pour cet exemple : $C_{crit1} = 0,2$ et $C_{crit2} = 0,8$.

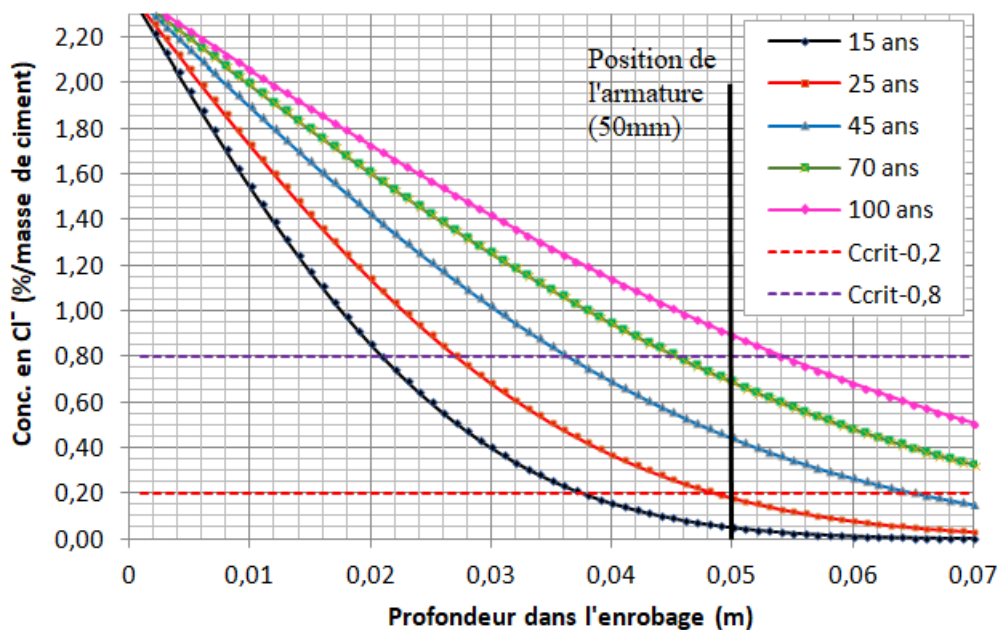


Figure I.10 : Profil de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de l'ouvrage - Exemple

Les résultats présentés dans la figure I.10 montrent que si on considère une concentration critique en chlorures $C_{crit1} = 0,8$, la durabilité potentielle de la structure examinée, est estimée entre 70 et 100 ans (environ 85 ans). Cette durée de vie est diminuée à environ 25 ans, en considérant une $C_{crit2} = 0,2$. À la lumière de ces constats, on peut conclure que la durabilité potentielle d'une structure en béton armé exposée aux chlorures est fortement liée à la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}). En conséquence, il serait nécessaire d'évaluer une valeur fiable de cette quantité (C_{crit}), afin de pouvoir mieux prédire

la durabilité des structures en béton armé, confectionnées à base de matériaux locaux, et exposées à l'environnement marin de notre région.

I.5. Contexte normatif

La prise en compte de la durabilité des structures réalisées en béton armé dès la formulation, la confection et la mise en œuvre du béton est aujourd'hui couverte par un contexte normatif.

Au courant de l'année 2004, la norme NF EN 206-1 a été publiée en France afin de remplacer l'ancienne norme expérimentale XP P 18-305, concernant la fabrication des bétons de structure. Cette norme a entraîné certaines modifications au niveau des critères de résistance, des contrôles à effectuer et des classes d'environnement des bétons. Elle précise et complète les conditions d'application aux produits en béton. La norme NF EN 206-1/CN "Béton-Partie1: Spécification, performances, production et conformité", décrit notamment toutes les exigences applicables aux constituants du béton et aux compositions. Elle s'applique aux bétons destinés aux structures coulées en place (les BPE, Bétons Prêts à l'Emploi faits par les centrales à bétons), aux structures préfabriqués, et aux produits de structure préfabriqués pour bâtiments et structures de génie civil.

La durabilité du matériau béton dans l'environnement dans lequel va être exposé est présentée comme une préoccupation majeure de cette norme et une des raisons de son évolution. La prise en compte des risques d'agressions et d'attaques auxquels l'ouvrage va être exposé tout au long de sa durée de vie, permet d'optimiser les performances du béton et sa durabilité. Dans ce contexte, la norme NF EN 206-1 définit la classification des parties d'un ouvrage selon 18 classes d'exposition, réparties en 6 grandes catégories.

- Classe X0 : Aucun risque de corrosion ou d'attaque;
- Classe XC : Corrosion induite par carbonatation (XC1/XC4);
- Classe XD : Corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine (XD1/XD3);
- Classe XS : Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer (XS1/XS3);
- Classe XF : Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage (XF1/XF4);
- Classe XA : Attaques d'origine chimiques (XA1/XA3).

Dans le cas des bétons exposés aux chlorures, on distingue deux classes d'exposition : XS pour les chlorures d'origine marine, et XD pour une origine autre que marine (sels de déverglaçage, etc.).

La classe XS est subdivisée en trois catégories, XS1, XS2 et XS3, présentant un risque croissant vis-à-vis de la corrosion des armatures :

- XS1 correspond à la partie de l'ouvrage exposée à l'air véhiculant du sel marin mais pas en contact direct avec l'eau de mer;
- XS2 correspond à la partie de l'ouvrage immergée en permanence;
- XS3 correspond aux zones de marnage, zones soumises à des projections ou à des embruns marins.

La norme NF EN 206-1 définit également différentes classes de chlorures pour lesquelles les quantités maximales de chlorures présents initialement lors du gâchage sont précisées. Dans le cas d'ouvrages exposés à l'environnement marin, la quantité de chlorures reste limitée par rapport à la masse du ciment. On répertorie quatre classes de chlorure : 0,1; 0,2 ; 0,4 et 1,0 %, selon le cas. Ce taux en chlorure est extrêmement important dans la durabilité du béton, en effet, les chlorures jouent un rôle catalyseur dans l'oxydation des armatures.

Des conditions minimales que le béton doit respecter vis-à-vis de valeurs limites fixées pour les constituants sont associées à ces classes d'exposition. Cela se traduit par des prescriptions en termes de rapport E/L (eau/liant équivalent) maximal, teneur minimale en ciment, classe de résistance minimale du béton, proportion d'additions minérales, etc.

Les valeurs limites sont données dans l'annexe normative (NA.F) de la norme NF EN 206-1, sous forme de deux tableaux:

- NA.F.1, Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition;
- NA.F.2, Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton des produits en béton préfabriqués en usine en fonction de la classe d'exposition.

Les valeurs limites données par ces deux tableaux tiennent compte des exigences sur la base d'une durée de vie de l'ouvrage, présumée d'au moins 50 ans, sous réserve que l'enrobage des armatures, la mise en place et la cure du béton soient conformes et adaptés aux exigences. Cette norme différencie bien les classes d'exposition en fonction du taux de saturation du béton, qui est un paramètre fondamental pour la pénétration des chlorures (Roziere 2007).

Au courant de l'année 2005, une approche de type performantielle, constituant une alternative à l'approche prescriptive de la norme NF EN206-1, a été développée. Le principe est que le matériau doit répondre à des exigences, en termes de performances, qui se traduisent par des attentes vis-à-vis de certaines propriétés du matériau (Garcia 2013). Les outils mis en œuvre pour évaluer ces performances sont des indicateurs de durabilité (tels que la porosité accessible à l'eau, le coefficient de diffusion des ions chlorures...etc.), des essais de performances (visant à faire subir au matériau une dégradation du même type que celle à laquelle le matériau sera exposé in-situ); ou des modèles de durabilité.

Dans le cadre de l'approche performantielle, deux types de méthodologie sont adoptées (Ollivier *et coll.* 2008) :

- Une approche comparative visant à comparer un béton, non conforme aux limites fixées par l'approche prescriptive de la norme NF EN206-1 à un béton de référence conforme à cette approche. Cette comparaison permet donc de valider ou non la formulation, suivant que le béton proposé soit plus ou moins performant vis-à-vis de la dégradation considérée;

- Une deuxième approche consiste à fixer une valeur limite des indicateurs de durabilité et/ou essais de performance, à partir de laquelle le béton proposé sera qualifié de conforme ou non.

I.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble sur le matériau béton et sa structure poreuse, ainsi que, sur les processus électrochimiques menant à la corrosion de l'acier enrobé dans le béton. Nous avons vu également que les armatures dans le béton sont naturellement protégées contre la corrosion, grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton qui assure une protection chimique en recouvrant les armatures d'une couche passive extrêmement mince d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer. Cependant, en présence de l'humidité et de l'oxygène, cette couche peut être détruite par différents agents agressifs tels que les chlorures, qui pénètrent jusqu'aux armatures à travers la structure poreuse du béton d'enrobage.

D'autre part, nous avons montré dans ce chapitre que la corrosion ne peut avoir lieu que lorsqu'une quantité de chlorures atteint une valeur seuil au voisinage des armatures dite, concentration critique (C_{crit}) ou seuil d'amorçage; dès lors débute la détérioration de la couche passive qui protège l'acier contre la corrosion. La quantification de cette concentration critique en ions chlorures fait l'objet de nombreuses études et débats au cours de ces dernières années; néanmoins, aucun accord n'a été signalé à ce jour à propos de cette quantité, du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres liés aux matériaux, aux milieux environnants, ainsi qu'aux méthodes de détection utilisées. Dans cette optique, il serait nécessaire de déterminer cette concentration critique en chlorures (C_{crit}) dans les conditions de notre laboratoire et de confronter nos résultats avec ceux de la littérature. Cette étude nous permettra par ailleurs de prévoir la durabilité des structures en béton armé confectionnées à base de matériaux locaux, et exposées au milieu marin de notre région.

Plusieurs techniques sont utilisées pour remédier à la corrosion des armatures dans le béton. Depuis quelques années, des composés inhibiteurs de corrosion sont proposés comme traitement préventif ou curatif. Le chapitre suivant décrira, les différentes classes et modes d'actions de ces produits, ainsi que les différentes méthodes d'évaluations et de suivi de la corrosion des armatures, qui seront utilisées dans le présent travail.

CHAPITRE II.

INHIBITION DE LA CORROSION DES

ARMATURES DU BÉTON ET

TECHNIQUES D'ÉVALUATION

CHAPITRE II.**INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU
BÉTON ET TECHNIQUES D'ÉVALUATION****SOMMAIRE**

II.1. Introduction	35
II.2. Techniques de protection contre la corrosion des armatures dans le béton	36
II.3. Inhibition de la corrosion dans le béton armé	37
II.3.1. Les inhibiteurs de corrosion	37
II.3.2. Classification des inhibiteurs de corrosion	38
II.3.2.1. Nature chimique des inhibiteurs de corrosion	38
II.3.2.2. Mécanismes d'interface	39
II.3.2.3. Mécanismes d'action électrochimique	40
II.3.2.4. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques	42
II.3.3. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton	47
II.3.4. Inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA)	48
II.3.4.1. Efficacité et mode d'action d'AMA	48
II.3.4.2. Effets des (AMA) sur les caractéristiques du béton	50
II.3.4.3. Pénétrabilité des AMA à travers le béton	50
II.3.4.4. Discussion	51
II.4. Techniques de suivi de la corrosion	52
II.4.1. Mesures gravimétriques (perte de masse)	52
II.4.2. Méthodes électrochimiques	53
II.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	53
II.4.2.2. Courbes de polarisation ou technique Tafel plots (TP)	55
II.4.2.3. Résistance de polarisation linéaire (LPR)	57
II.4.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	59
II.5. Conclusion	65

CHAPITRE II.

INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON ET TECHNIQUES D'ÉVALUATION

II.1. Introduction

À la base des rapport d'expertise, on estime que 10 à 20% des ouvrages en béton armé dans le monde seraient détruits chaque année à cause de la corrosion, s'il n'y avait pas de travaux de maintenance et de réparation (Sagues 1994). Ainsi, le coût élevé engendré par la maintenance des structures en béton armé dégradés par la corrosion, a mené les chercheurs à développer plusieurs techniques de protection et du contrôle de l'évolution du processus de corrosion. L'utilisation des composés inhibiteurs de corrosion se trouve parmi les différentes alternatives pour lutter contre ce phénomène.

Dans un premier temps de cette partie d'étude bibliographique, nous allons évoquer les différents moyens de lutte contre le phénomène de corrosion, et nous nous focaliserons davantage sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le béton, suite aux avantages offerts par cette technique. Un intérêt particulier sera dédié aux inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA) qui sont de plus en plus utilisés dans le domaine du génie civil, et qui feront l'objet d'une partie de ce travail de thèse. Subséquemment, les principales techniques de mesures expérimentales disponibles pour détecter l'activité et la cinétique des réactions de corrosion seront décrites.

II.2. Techniques de protection contre la corrosion des armatures dans le béton

En raison des problèmes structurels et des conséquences financières importantes que la corrosion des aciers d'armature dans les ouvrages en béton armé peut engendrer, le développement des techniques de protection devient une nécessité absolue pour réduire les pertes économiques et limiter les dégâts liés à cette pathologie. Plusieurs projets de recherche ont été menés dans ce contexte, dont l'objectif est de développer des bétons plus durables et d'améliorer les connaissances sur le comportement des ouvrages en béton armé exposés à des environnements chimiquement agressifs.

L'optimisation de la formulation et la mise en œuvre du béton (E/C faible, addition minérales), ou encore, l'augmentation de l'épaisseur d'enrobage peuvent réduire ou retarder l'initiation de la corrosion de l'acier. Toutefois, ces actions ne sont souvent pas suffisantes pour éviter la corrosion des armatures dans le béton.

Différentes techniques innovantes sont proposées pour limiter la corrosion des armatures dans le béton afin de prolonger sa durabilité. Ces techniques visent à prévenir l'initiation de la corrosion et/ou à diminuer sa vitesse de propagation après la phase d'amorçage (Simescu 2008), on peut citer :

- Revêtements organiques pour l'acier : comme revêtements organiques on trouve les résines époxydiques, ils sont quasiment imperméables aux ions agressifs tels que les chlorures, mais peuvent diminuer l'adhérence entre l'armature et le béton;

- Revêtements métalliques pour l'acier : ces revêtements sont obtenus soit par galvanisation (cas du zinc), soit par conversion (chromatation et phosphatation). Les couches de conversion sont également appelées des "traitements chimiques";

- Armatures en acier inoxydables : vis-à-vis de la corrosion, l'acier inoxydable est plus résistant qu'un acier ordinaire, cependant, son coût très élevé fait que, l'acier ordinaire est utilisé dans la plupart des structures en béton armé;

- Traitement à la surface du béton : il est possible, ainsi, de protéger les armatures en augmentant l'imperméabilité du béton par l'application des peintures ou imprégnations sur la surface du béton durci;

- Protections électrochimiques : la corrosion de l'acier survient lorsque les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode à travers un conducteur électrique, et lorsque l'oxygène et l'humidité sont présents dans l'électrolyte. Les techniques de protection électrochimiques consistent à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation qui se produisent lors du phénomène de corrosion (Vololonirina 2011). On distingue la protection cathodique et la déchloruration :

* Protection cathodique : ce processus consiste à protéger la structure, où la corrosion a été initiée, en abaissant le potentiel d'électrode de l'armature jusqu'à ce que sa réaction d'oxydation devienne négligeable. Dans ce cas, l'acier se convertit en cathode (chargé négativement) et peut ainsi repousser les ions chlorures,

* Déchloruration : c'est une technique permettant l'extraction électrochimique des ions chlorures "déchloruration". Elle consiste à faire passer un courant électrique continu entre une anode placée à la surface du béton et l'acier qui représente la cathode. Ce courant provoque le déplacement des ions chlore chargés négativement vers l'anode extérieure. Lorsque les ions chlore arrivent à la surface du béton, ils passent dans l'électrolyte et peuvent donc être enlevés définitivement du béton (Al Hajjar 2008);

o Les inhibiteurs de corrosion : c'est la méthode de protection qui sera utilisée dans le cadre de la présente étude. Les sous-sections suivantes décrivent le principe de fonctionnement de différents types d'inhibiteurs de corrosion employés dans le cas du béton armé.

II.3. Inhibition de la corrosion dans le béton armé

II.3.1. Les inhibiteurs de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion représente l'un des moyens les plus efficaces pour la protection contre la dégradation des structures en béton armé. Cette technique ne cesse de gagner du terrain dans différents domaines relatifs à la protection des métaux contre la corrosion, en raison de son application facile (Nahali 2015). D'après la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)", un inhibiteur de corrosion est décrit comme suit : "un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif". Ainsi, dans le cas du béton, un inhibiteur de corrosion efficace est défini comme : "une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en concentration adéquate, peut prévenir la réaction de corrosion des barres d'armature en acier enrobées du béton, sans nuire aux propriétés du béton lui-même" (Hope 1989).

En outre, afin de classer un inhibiteur de corrosion de l'acier d'armature dans le béton selon son efficacité, la norme (AFGC 2003) résume les fonctions essentielles de ces produits, qui doivent :

o abaisser la vitesse de corrosion du métal, sans affecter les propriétés du béton, ni celles du milieu environnant;

o être stable et compatible avec le milieu considéré, particulièrement aux températures d'utilisation;

- être efficace à la concentration recommandée;
- ne pas être toxique.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent s'appliquer suivant les trois façons suivantes :

- sous forme d'adjuvant, dans le béton frais;
- par traitement de surface d'armature en acier, avant sa mise en place;
- sur la surface du béton durci, comme inhibiteur migrateur.

Dans ce dernier cas, les inhibiteurs de corrosion doivent avoir une action rapide et vérifiable (AFGC 2003).

II.3.2. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption et/ou formation d'une barrière de passivation à l'interface métal/électrolyte. Ils peuvent réduire la vitesse de corrosion, en réduisant la surface active du métal. Ces composés peuvent être classés différemment, selon :

- leur nature chimique : minérale ou organique;
- leurs mécanismes d'interface : par adsorption et/ou formation d'un film passif;
- leurs mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixte.

II.3.2.1. Nature chimique des inhibiteurs de corrosion

Dans un premier temps, on peut classer les inhibiteurs de corrosion selon leur nature. On distingue les inhibiteurs minéraux et les inhibiteurs organiques :

i. Inhibiteurs minéraux

Ce sont des composés dont la base ne comprend pas l'atome de carbone. Ils sont utilisés le plus souvent en milieu neutre et alcalin, mais rarement en milieu acide. Les inhibiteurs minéraux se dissocient en solution, et leurs produits de dissociation (anions et cations) assurent les processus d'inhibition. Les anions inhibiteurs essentielles sont les chromates, molybdates, phosphate, silicates, etc. Les principaux cations sont les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} (Vololonirina 2011, Ouchenane 2013). Toutefois, la plupart de ces composés présentent un côté néfaste pour l'environnement, c'est la raison pour laquelle, le nombre de molécules à base minérale en usage actuellement, va en se restreignant.

ii. Inhibiteurs organiques

L'utilisation des molécules organiques est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour lutter contre la corrosion des métaux, en raison de leur faible toxicité. Ces composés sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière, ils

possèdent au moins un centre susceptibles d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'oxygène "O", l'azote "N", le phosphore "P" ou le soufre "S". les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur la surface du métal sont : les radicaux amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), (Bommersbach 2005, Vololonirina 2011).

II.3.2.2. Mécanismes d'interface

i. Action par adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des atomes et molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction (Vololonirina 2011). Deux types d'adsorption peuvent être distingués entre l'espèce adsorbée et la surface métallique :

- Adsorption physique (physisorption) : ce type d'adsorption est dû à une interaction faible, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. Lorsque la surface du métal est chargée positivement, le cas du fer par exemple, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée. Ainsi, les molécules chargées positivement agissant en combinaison avec l'intermédiaire d'une charge négative, peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement, (Vololonirina 2011).

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement, mais également se détachent facilement de la surface du métal. C'est un phénomène purement physique et réversible, n'impliquant pas d'énergie d'activation. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du métal (Sail 2013).

- Adsorption chimique (chimisorption) : ce type d'adsorption implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables, basées sur des énergies de liaison plus importantes. Par conséquent, les inhibiteurs qui s'adsorbent chimiquement sont plus efficaces, même si la chimisorption se fait plus lentement par rapport à l'adsorption physique. En outre, l'adsorption chimique est un mécanisme irréversible, elle se caractérise par une chaleur d'adsorption très élevée, et c'est pour cet effet qu'elle implique des liaisons fortes (Saha *et coll.* 1986).

Selon (Cafferty 2010), pour les inhibiteurs agissant par adsorption chimique, la fraction maximale de surface susceptible d'être couverte est monocouche; le taux de corrosion minimum est atteint lorsqu'elle est saturée. Ce taux de corrosion ne diminue pas ensuite, même lorsqu'on ajoute l'inhibiteur à des concentrations élevées.

ii. Action par formation d'un film de passivation

Cette forme d'inhibition est appelée également inhibition d'interphase. Dans ce cas, les molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal peuvent subir des réactions de surface par formation d'une structure micellaire ou par assemblage de monocouches,

entraînant la formation de films polymériques, (Vololonirina 2011). L'inhibition n'est effective que lorsque ces films formés sont adhérents, insolubles et empêchent l'accès de la solution du milieu corrosif jusqu'à la surface du métal (Papavinasam 2000).

II.3.2.3. Mécanismes d'action électrochimique

En fonction de la nature du mécanisme d'action, les inhibiteurs de corrosion sont décrits comme anodiques, cathodiques ou mixtes.

i. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs d'action anodique, généralement constitués d'anions, protègent le métal par passivation et formation d'un film insoluble dans les zones de surfaces anodiques. Ils ont un impact sur la dissolution du métal, en effet, ils permettent la diminution du taux de corrosion en augmentant ainsi le potentiel de corrosion de l'acier (Rouleau 2013). Le diagramme d'Evans (figure II.1) montre l'influence des inhibiteurs de corrosion de type anodique sur une micropile électrochimique.

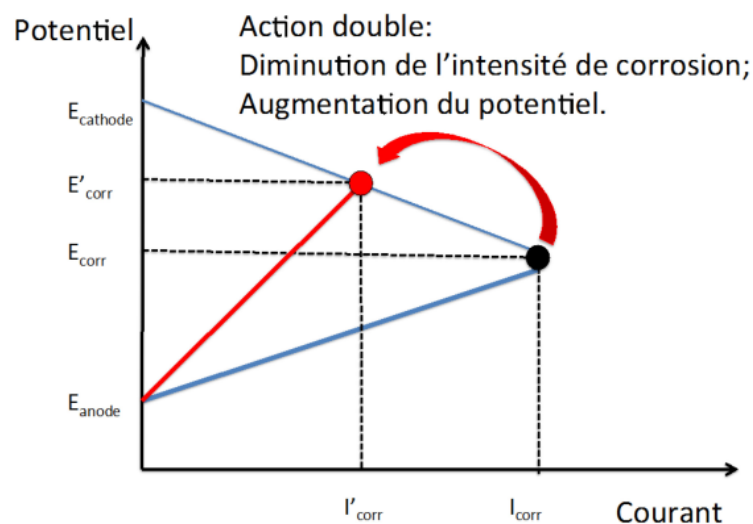


Figure II.1 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action anodique (Rouleau 2013)

De nombreux composés sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion anodiques tels que le nitrite de sodium, le benzoate de sodium et le chromate de sodium. Toutefois, le nitrite de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) est l'inhibiteur anodique le plus répandu dans l'industrie. Pour l'inhibition de la corrosion dans le cas du béton armé; ce composé ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) peut être appliqué sous forme d'adjuvant ou produit migrateur (Soeda *et coll.* 2003).

Il est important de noter que certains de ces inhibiteurs comme ceux à base de nitrites, peuvent provoquer une corrosion accélérée s'ils sont utilisés en concentrations insuffisantes (Virmanj *et coll.* 1998). Selon (Vaysburd *et coll.* 2004), l'effet protecteur du nitrite de calcium peut être réduit par deux raisons : premièrement, la concentration de cet inhibiteur diminue

dans le temps; en effet, les nitrites sont consommés au fur et à mesure qu'ils créent la barrière de protection. Deuxièmement, en cas de présence de fissures ou d'un défaut dans la structure, cet inhibiteur peut être délogé par l'environnement extérieur. Par conséquent, si le blocage des réactions sur les surfaces anodiques n'est que partiel, ces inhibiteurs peuvent entraîner localement une augmentation de la densité du courant sur ces surfaces. Cela peut en outre conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence de l'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

ii. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont généralement des cations; ils sont moins dangereux par rapport aux inhibiteurs d'action anodique. Ces inhibiteurs permettent de diminuer le taux de corrosion en recouvrant la surface métallique. En effet, ils agissent sur la réduction de l'oxygène sur la surface de l'acier par adsorption et/ou formation d'un film insoluble sur les zones cathodiques. La réaction des inhibiteurs cathodiques conduit à la diminution de l'intensité de corrosion et par le fait même, le potentiel de corrosion (Rouleau 2013). Le diagramme d'Evans (figure II.2) montre l'effet d'un inhibiteur de corrosion cathodique sur une micropile électrochimique.

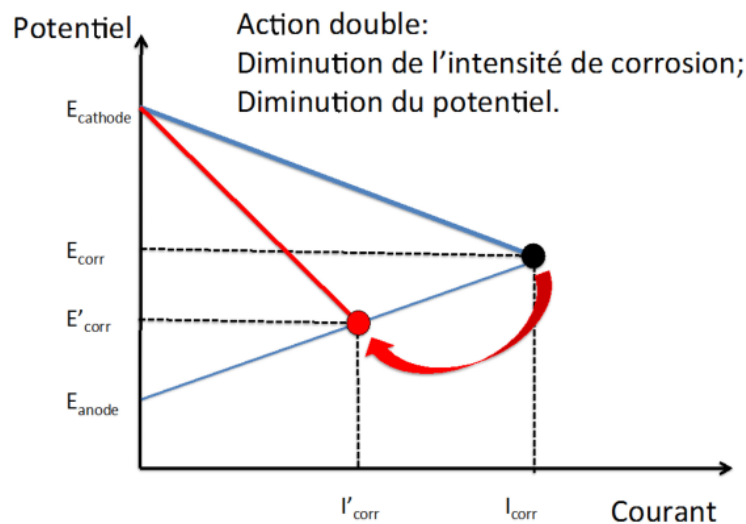


Figure II.2 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action cathodique (Rouleau 2013)

Les inhibiteurs d'action cathodique les plus utilisés sont, l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. Les silicates, les phosphates, et les polyphosphates sont également utilisés (Soeda *et coll.* 2003).

iii. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs d'action mixte sont caractérisés par une double action, sur les sites anodiques et cathodiques; alors, ils ont les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques à la fois. Leur application conduit à une diminution du taux de corrosion sans changement significatif

du potentiel de corrosion (Lebrini 2005). Le diagramme d'Evans (figure II.3) montre l'effet d'un inhibiteur de corrosion de type mixte sur une micropile électrochimique.

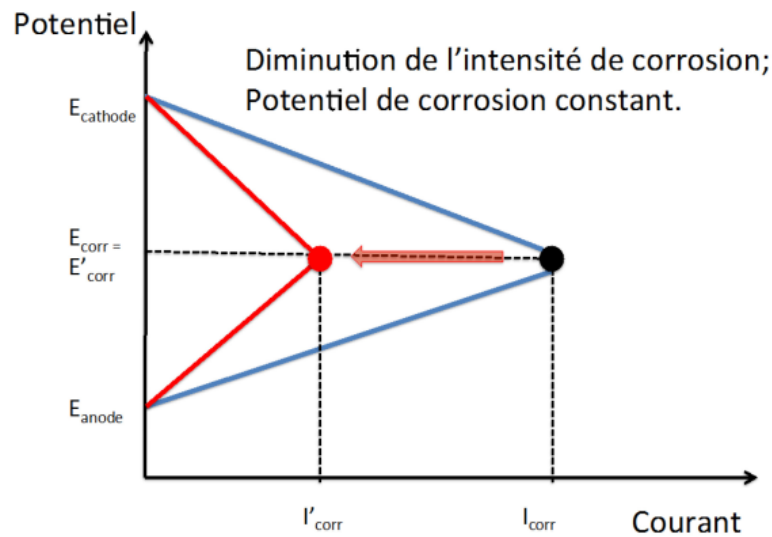


Figure II.3 : Diagramme d'Evans : impacts d'un inhibiteur de corrosion d'action mixte (Rouleau 2013)

Les inhibiteurs d'action mixte sont généralement constitués d'un groupement hydrophobe et d'un groupement polaire tel que l'azote, le soufre ou des hydroxydes. Le groupement polaire réagit par adsorption sur la surface métallique, tandis que le groupement hydrophobe conduit à la formation d'une barrière au pourtour du métal. En conséquence, les réactions électrochimiques sur la surface du métal seront modifiées par blocage des sites anodiques (siège d'oxydation du métal), et des sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène), (Soeda *et coll.* 2003, Lebrini 2005). Les composés de polymères organiques comme les amines et les alkanolamines sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion d'action mixte.

II.3.2.4. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques

La relation, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du métal et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec ce métal, à une température donnée, s'appelle "isotherme d'adsorption". Or, l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'interface métal/solution peut se produire selon différentes isothermes d'adsorption, telles que Langmuir, Temkin, Frumkin, etc.

L'isotherme le plus courant et le plus simple, que nous utiliserons par la suite dans le présent travail, est l'isotherme de Langmuir. Ce dernier suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites et chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule (Gherbi 2008).

Selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inhib}) par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inhib}}{\theta} = \frac{I}{K_{ads}} + C_{inhib} \quad (II.1)$$

où, C_{inhib} : est la concentration en inhibiteur, K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (θ) représente le taux de recouvrement de la surface métallique qui est donné par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V_{inhib}}{V_0} \quad (II.2)$$

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

Le taux de recouvrement (θ) est ainsi relié à la concentration en inhibiteur (C_{inhib}) par les équations (II.3) ou (II.4) en considérant les isothermes de Temkin ou Frumkin, respectivement, (Andreani *et coll.* 2016) :

$$\ln\left(\frac{C_{inhib}}{\theta}\right) = \ln K_{ads} - \alpha\theta \quad (II.3)$$

$$\ln\left(C_{inhib} * \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right) = \ln K_{ads} + \alpha\theta \quad (II.4)$$

avec, α paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

En outre, la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (II.5)$$

où, R et T représentent respectivement, la constante des gaz parfaits et la température absolue, et la constante 55,5 représente la concentration molaire de l'eau en solution.

La variation de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}), est une fonction d'état permettant de mesurer la spontanéité d'une réaction chimique. Une réaction se déroulera de façon spontanée si $(\Delta G_{ads} < 0)$. De plus, il est bien connu que pour des valeurs de (ΔG_{ads}) autour de -20 kJ/mol ou moins négatives l'adsorption de l'inhibiteur est considérée comme physisorption. Tandis que celles autour de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un processus d'adsorption chimique; mettant en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes «d» de la surface du métal, permettant de former des liaisons de coordination (chimisorption), (Donahue *et coll.* 1965, Khamis *et coll.* 1991, Behpour *et coll.* 2008).

D'autre part, pour rendre compte de la température, les paramètres thermodynamiques du processus de corrosion tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) peuvent être déterminés à partir de l'équation d'Arrhenius et l'équation d'état de transition, présentées par les deux formules (II.6) et (II.7), respectivement:

$$\ln(V_{corr}) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(A) \quad (II.6)$$

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (II.7)$$

où, V_{corr} : est la vitesse de corrosion, E_a : l'énergie d'activation apparente, R : la constante des gaz parfaits, T : la température, A : le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, N : le nombre d'Avogadro's, h : est la constante de Plank's, ΔS_a : l'entropie d'activation et ΔH_a : est l'enthalpie d'activation.

Les paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a , ΔS_a) développés en présence ou non d'un inhibiteur de corrosion, permettent la discussion des mécanismes d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique (Xwrning *et coll.* 2006).

Selon (Sankarapavinasam *et coll.* 1991) et (Bentiss *et coll.* 2002), un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ($E_{a,inhib}$) ou non (E_a), a été proposé. Ils distinguent :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a,inhib} > E_a$, ces inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaison sensible à la température, ne permet pas de protéger efficacement l'acier contre la corrosion à hautes températures (adsorption physique ou physisorption).

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a,inhib} < E_a$, ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Dans ce cas, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par de fortes liaisons (adsorption chimique ou chimisorption).

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a,inhib} = E_a$, ces derniers ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Ainsi, d'après (Lagrenée *et coll.* 2002, Mu *et coll.* 2004), un signe négatif des valeurs d'enthalpie d'activation (ΔH_a) indique un processus exothermique de dissolution du métal, tandis que, un signe positif, reflète la nature endothermique de ce processus, suggérant une dissolution relativement lente du métal. De plus, des valeurs négatives de l'entropie d'activation (ΔS_a) indiquent qu'il y a une diminution du désordre à l'interface métal/solution durant le processus de l'adsorption des molécules inhibitrices (Sankarapavinasam *et coll.* 1992, Ramesh Saliyan *et coll.* 2008).

Dans le tableau suivant, nous présentons une synthèse bibliographique des valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) et les paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) déterminés dans différents milieux d'étude, ainsi que, les mécanismes d'adsorption associés.

Tableau II-1 : Synthèse bibliographique : Valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) et paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) déterminés dans différents milieux d'étude, ainsi que, les mécanismes d'adsorption associés

Milieu d'étude	Inhibiteur	$\Delta G_{ads}^{(1)}$ (KJ/mol)	$E_a^{(2)}$ (KJ/mol)		$\Delta H_a^{(3)}$ (KJ/mol)		$\Delta S_a^{(4)}$ (J/mol K)		Mécanismes d'adsorp.	Références
			Sans inhib.	Avec inhib.	Sans inhib.	Avec inhib.	Sans inhib.	Avec inhib.		
Solution neutre pH=8,4	Thiourea et Thiocyanete	-15 à -20	-	-	-	-	-	-	(1) Chimisorption	(Bockris et coll. 1987)
Milieu neutre	Phenylanthranilate	-19,72							(1) Chimisorption	(Kuznetsov 1996)
H ₂ SO ₄	Base d'amine	-25,8 à -30,5	-	-	-	-	-	-	(1) Chimisorption-spontanée	(Kern et coll. 2001)
HCl	Benzylidene-pyridine-2-yl-amine	-31,39 à -33,39	34,92	78,34	-	-44,2	-42,8	-34,4	(1) Spontanée (2) Physisorption (3) et (4) Non discutés	(Ashassi et coll. 2005)
H ₂ SO ₄	sodium naphthalene disulphonic	-28,7	-	-	-	-	-	-	(1) Chimisorption-spontanée-	(Bayoumi et coll. 2005)
CH ₃ OH	4-methyl acetophenone thiosemicarbazone	-	19,91	36,38	24,61	33,70	-163	-149	(2) Physisorption (3) Non discuté (4) Diminution du désordre à l'interface acier/solution	(Arab et coll. 2005)
KOH + CaO	C ₁₁ H ₁₁ NOS	-37,86 à -40,55	43,40	21,38	-	17,18	-	180,8	(1) Chimisorption-spontanée (2) Chimisorption (3) et (4) Non discutés	(Saadoune 2010)
KOH + CaO	C ₁₈ H ₅₁ NO ₄	-49,62 à -55,75	10,69	14,91	-	-12,2	-	204,2	(1) Chimisorption-spontanée (2) Physisorption (3) Exothermique (4) Non discuté	(Bellal 2011)
HCl	Extrait de Curcuma Longa	-28,82 à -36,01	33,02	82,52	30,40	79,90	-139,	10,49	(1) Chimisorption-Spontanée (2) Physisorption (3) Endothermique (4) Formation d'un film passif	(Kairi et coll. 2013)
Milieu alcalin	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ Na ₂ O ₁₀	-102,72	-	-	-	-	-	-	(1) Chimisorption-spontanée	(Okeniyi 2014)
HCl	Extrait de Hippomarathrum libanotis	-17,99 à -18,20	20,04	45,59	17,33	42,89	-24,3	50,17	(1) Physisorption (2) Physisorption (3) et (4) non discutés	(Soudani et coll. 2014)

HCl	Extrait de pulpe de coing (QPE)	-	69,82	81,67	67,23	79,07	-24,9	-3,40	(2) Physisorption (3) Endothermique (4) Diminution du désordre à l'interface acier/solution	(Ghazouani et coll. 2015)
HCl	BNPP	-40,62	35,13	46,58	32,54	43,98	-161	-142	(1) Chimisorption-Spontannée (2) Physisorption (3) Endothermique (4) formation d'un film passif	(Anejjar et coll. 2015)
H ₂ SO ₄	Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline	-23,69 à -23,66	56,86	88,94	54,22	71,43	-42,3	-2,89	(1) Physisorption-Spontannée (2) Physisorption (3) Endothermique (4) Diminution du désordre à l'interface acier/solution	(Saranya et coll. 2016)
HCl	Huile essentielle de Limbarda Crithomoïde	-	34,10	54,26	31,41	51,57	-128	-73,3	(2) Physisorption (3) Endothermique (4) Diminution du désordre à l'interface acier/solution	(Andreani et coll. 2016)
HCl	PEIMPA	-37,9	26,82	49,32	24,21	46,71	-	-	(1) Physisorption/ Chimisorption-Spontannée (2) Physisorption (3) Endothermique	(Merah et coll. 2017)

On peut constater à partir de ce tableau que les mécanismes d'adsorption obtenus à partir des valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) ne correspondent pas forcément à ceux obtenus à la base de comparaison des énergies d'activation (E_a) déterminées en absences et en présence d'inhibiteurs de corrosion. Cela se confirme par les travaux de (Bellal 2011, Kairi *et coll.* 2013, Anejjar *et coll.* 2015), qui ont considéré une adsorption chimique d'inhibiteurs étudiés sur la surface du métal en prenant compte les valeurs de (ΔG_{ads}) mesurées, alors que le processus d'adsorption est considéré comme "chimisorption" en comparant les valeurs de (E_a) obtenues avec et sans la présence d'inhibiteurs. De plus, selon les résultats de (Bockris *et coll.* 1987, Kuznetsov 1996, Kern *et coll.* 2001), l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion sur la surface de l'acier a été considérée comme une chimisorption en dépit des valeurs de l'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}) mesurées autour de -20 kJ/mol. Cela contredit les interprétations à propos de la valeur de (ΔG_{ads}), donnée par (Donahue *et coll.* 1965, Khamis *et coll.* 1991, Behpour *et coll.* 2008).

II.3.3. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton

L'efficacité d'un grand nombre de composés chimiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour les armatures du béton, est étudiée depuis les années 60 du siècle dernier. D'abord à l'Union Soviétique contre la corrosion des aciers d'armature due à l'emploi du sel de déverglaçage sur les ponts et viaducs en béton armé, par temps de neige, (Elsener 2001). Ensuite au Japon, à cause de l'utilisation massive du sable marin dans la construction, (Koichi *et coll.* 2003). Parmi les premières molécules utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans le béton armé sont le nitrite de sodium ou de calcium. Le nitrite de sodium fut abandonné au profit du nitrite de calcium parce qu'il provoque une diminution de la résistance du béton à la compression et de possibles alcali-réactions à cause du cation sodium. (Berke *et coll.* 1990). Ces inhibiteurs ont une action préventive, ils sont utilisés comme adjuvants, incorporés dans l'eau de gâchage, au moment du malaxage du béton (Nobel Pujol 2004). Néanmoins, l'utilisation de ces produits reste très restreinte du fait de leur toxicité.

À partir des années 90 du XX^e siècle, un nombre croissant de recherches et travaux sur diverses molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion de l'acier de construction, a été proposé dans la littérature. C'est à cette époque que les premiers inhibiteurs migrants apparaissent. Ces inhibiteurs sont principalement le monofluorophosphate de sodium (MFP), ainsi que des mélanges d'amines et d'alkanolamines (AMA) solubles dans l'eau (Nobel Pujol 2004). Selon (Elsener 2001), il y a moins de restriction sur le choix des inhibiteurs appliqués à la surface du béton durci (migrants) par rapport à ceux qui sont utilisés comme adjuvants, du fait que leurs effets sur la cinétique d'hydratation du ciment sont moins importants. Toutefois, la question se pose sur la pénétrabilité de ces produits à travers le béton durci.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine de la construction en béton armé, soit comme adjuvants pendant le malaxage du mélange ou par application à la surface du béton durci, est actuellement très fréquente. C'est une technique préventive et/ou curative qui tente de réduire la vitesse de la corrosion des armatures dans le béton. Toutefois, la recherche de produits efficaces, pas chers, non-toxiques, et l'optimisation des quantités d'inhibiteurs à appliquer, sont actuellement des sujets de recherche de plus en plus traités (Xu *et coll.* 2013, Nahali 2015). Ainsi, les résultats rapportés à propos de l'efficacité inhibitrice et les mécanismes d'action de certains produits, sont souvent contradictoires et plusieurs questions restent sans réponses.

Dans ce qui suit, nous présenterons les différents travaux utilisant les inhibiteurs de corrosion à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA), qui feront l'objet d'une partie de ce travail de thèse. Nous ne reviendrons pas sur les inhibiteurs à base de phosphate utilisés dans ce travail, puisqu'ils sont bien détaillés dans le cadre de la thèse de (Sail 2013), préparée

et soutenue en 2013, au laboratoire E.O.L.E de l'université de Tlemcen (même laboratoire où s'est effectuée notre étude).

II.3.4. Inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA)

II.3.4.1. Efficacité et mode d'action d'AMA

Les composés à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA) sont fréquemment utilisés dans le domaine du génie civil comme inhibiteurs de corrosion du fait de leur solubilité dans les solutions aqueuses, de leur faible toxicité, ainsi qu'en raison de leur faible effet sur les performances du béton. Selon (Söylev *et coll.* 2007), ces composés peuvent être plus efficaces lorsque le degré de corrosion est relativement faible ou avant la phase d'initiation de la corrosion de l'acier d'armatures. Dans le tableau II-2, nous présentons une synthèse bibliographique sur les différents travaux réalisés à propos de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les composés à base d'AMA, dans les milieux alcalins.

Tableau II-2 : Synthèse bibliographique : Efficacité, mécanismes d'inhibition et effets des composés à base d'AMA sur la (Ccrit)

Milieu d'étude	Conc. Opt.	Efficacité	Mode d'action	Mécanismes d'interface	Nature d'adsorption	Paramètres thermodyn.	Effet sur (Ccrit)	Réf.
Solution alcaline	Non précisée	Bonne (valeur non précisée)	Anodique	Adsorption+ Formation d'un film passif	-	-	-	(Jamil et coll. 2003)
Béton	Non précisée	Bonne (valeur non précisée)	Principal. cathodique	déplace les Cl^- du métal et forme un film passif stable	-	-	-	(Gaidis 2004)
Solution alcaline	Non précisée	Bonne (valeur non précisée)	Mixte	Formation d'un film passif	-	-	-	(Wombacher et coll. 2004)
Béton	Non précisée	faible (valeur non précisée)	-	Adsorption faible	Physisorption	-	-	(Muralidharan et coll. 2004)
Extrait de la solution de pate du ciment	4% (V/V)	Bonne (valeur non précisée)	Principal. anodique	Adsorption+ Formation d'un film passif	-	-	-	(Jamil et coll. 2004)
Mortier	Non précisée	Bonne (valeur non précisée)	Cathodique	Adsorption-déplacement des Cl^- du métal	Chemisorption	-	-	(XianMing et coll. 2009)

Ca(OH) ₂ à sat. +NaOH	Non précisée	Moyenne (valeur non précisée)	-	Adsorption+ film passif	Forte physisorption	-	-	(Ormellese et coll. 2010)
Ca(OH) ₂ à sat. +NaOH	Non précisée	-	-	-	-	-	=1 à 2* <i>C</i> crit, selon la méthode de détection utilisée	(Ormellese ² et coll. 2011)
Béton	Non précisée	-	-	-	-	-	Augment. de 50%	
H ₂ SO ₄	15% (M/M)	89%	Mixte	Simple adsorption	Chimisorption spontanée	-	-	(Loto et coll. 2012)
Ca(OH) ₂ à sat.	Non précisée	47%	Principal. anodique	Formation d'un film passif	-	-	-	(Rakanta et coll. 2013)
Ca(OH) ₂ à sat.	Non précisée	76 à 88%	Mixte	-	-	-	Effet marginal	(Xu et coll. 2013)
Solution alcaline	Non précisée	Insuffisante (valeur non précisée)	-	Simple adsorption	-	-	-	(Zhiyong et coll. 2015)
Ca(OH) ₂ à sat.	Non précisée	63-74	-	Adsorption+ Formation d'un film passif	-	-	-	(Ryu et coll. 2016)

D'après ce tableau, on constate qu'aucun accord n'a été signalé par les chercheurs à propos du degré d'efficacité des produits à base d'AMA, ainsi que du mécanisme d'action par lequel ils conduisent à la protection de l'acier contre la corrosion dans les milieux alcalins contaminés par les ions chlorures. Dans ce contexte, certains auteurs comme (Jamil *et coll.* 2003) et (Rakanta *et coll.* 2013), ont indiqué que les composés à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA) sont suffisamment efficaces contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution alcaline contenant des ions chlorures. Selon ces auteurs, les molécules de ces composés agissent sur la corrosion en déplaçant, grâce à leur forte liaison, des espèces ioniques présentes à la surface de l'acier, en particulier les chlorures. Ensuite, ils s'adsorbent au métal, par la présence d'une paire d'électrons libres d'azote, afin de former une couche protectrice stable. Ceci est en bon accord avec les résultats de (Ryu *et coll.* 2016). En revanche, dans le cadre d'une étude portant sur des poutres en béton armé exposées aux chlorures, (Muralidharan *et coll.* 2004) affirment que l'addition des inhibiteurs à base d'AMA au béton n'est pas très efficace contre la corrosion du fait de leur faible liaison à la surface de l'acier (adsorption physique). Ce résultat contradictoire a été confirmé par (Ormellese *et coll.* 2010) et (Zhiyong *et coll.* 2015).

L'Éthanolamine (H₂N-CH₂ CH₂-OH) et le Diméthyléthanolamine ((CH₃)₂N-CH₂-CH₂-OH) ou DMEA, sont les principaux inhibiteurs de corrosion à base d'AMA. Partant de leur nature

organique, (Loto *et coll.* 2012), (Wombacher *et coll.* 2004) et (Xu *et coll.* 2013) suggèrent que ces composés ont une action mixte, ils permettent de recouvrir la totalité des surfaces cathodiques et anodiques. En revanche, d'après d'autres auteurs comme (Jamil *et coll.* 2003) et (Rakanta *et coll.* 2013), ces inhibiteurs agissent principalement sur les réactions anodiques en augmentant le potentiel de corrosion. En outre, (Gaidis 2004) et (XianMing *et coll.* 2009), affirme que ce type de composés réagit particulièrement au niveau des réactions cathodiques en bloquant les sites où l'oxygène récupère des électrons et se réduit en ion hydroxyle.

II.3.4.2. Effets des (AMA) sur les caractéristiques du béton

Les résultats obtenus par les différents auteurs à propos de l'effet des inhibiteurs à base d'AMA sur les propriétés du béton sont souvent contradictoires. Selon les travaux de (Brown 2001), la résistance à la compression du béton est augmenté de 20% lorsqu'il est adjuvanté de produits à base d'AMA. En revanche, les auteurs (De Schutter *et coll.* 2004), ont montré que la résistance à la compression en utilisant ces composés est diminuée de l'ordre de 10% à 3, 7 et 28 jours. En outre, lorsque un (AMA) est utilisé dans le béton sans d'autres adjuvants, les auteurs (Kern *et coll.* 2001) ont affirmé que les valeurs de la résistance à la compression restent similaires à celles des mélanges de référence. Selon ces mêmes auteurs, dans les premiers jours, la résistance à la compression augmente dans certains cas et diminue dans d'autres cas; et à partir de 7 jours, aucun changement significatif n'a été enregistré. Ces résultats ont été confirmés par (Selih *et coll.* 2000, Wombacher *et coll.* 2004).

En ce qui concerne la maniabilité, une augmentation dans l'affaissement a été enregistrée en utilisant les inhibiteurs à base d'AMA, soit 130 mm contre 75 mm pour un béton référence, selon (De Schutter *et coll.* 2004). Dans un autre travail, (Berke *et coll.* 1993) ont estimé une augmentation d'affaissement de 76 à 89 mm en ajoutant un inhibiteur à base d'AMA au béton frais.

D'autre part, les inhibiteurs à base d'AMA ont montré, une augmentation de la perméabilité à l'oxygène et à l'eau à tous les âges du béton selon (Cabrera *et coll.* 1997), soit près du double de celui des échantillons de référence. Cependant, selon (Cabrera *et coll.* 1997), un béton adjuvanté par ces inhibiteurs, a donné une même porosité ouverte dans des conditions de cure de (20°C et 65% HR). Ainsi, selon les auteurs (Jamil *et coll.* 2003, Ormellese *et coll.* 2011, Shi *et coll.* 2017), les inhibiteurs à base d'AMA interagissent probablement avec les constituants de la pâte du ciment en formant de sels insolubles qui hydrophobent les pores du béton. Cela conduit à réduire la perméabilité du béton.

II.3.4.3. Pénétrabilité des AMA à travers le béton

Ces composés solubles en phase aqueuse, sont soit utilisés au gâchage dans le béton frais, soit appliqués à la surface du béton et transportés par la phase aqueuse jusqu'aux armatures

(Nobel Pujol 2004). Néanmoins, les résultats rapportés à propos de la vitesse et la profondeur de la pénétration de ces inhibiteurs à travers le béton ne sont pas cohérents.

Une étude menée par (Jamil *et coll.* 2005), montre que l'inhibiteur de corrosion à base d'AMA utilisé pénètre dans le mortier au bout de quelques jours, entraînant la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. La résistance de ce film protecteur augmente avec le temps, indépendamment de l'épaisseur du mortier à travers laquelle l'inhibiteur doit pénétrer. En outre, (Vedalakshmi *et coll.* 2009) ont pu constater que l'inhibiteur de corrosion migrateur à base d'AMA lorsqu'il est utilisé comme mélange au moment du malaxage peut s'avérer plus efficace que par pulvérisation sur la surface du béton durci. Selon ces auteurs, lorsque cet inhibiteur est pulvérisé sur une surface en béton durci, un minimum de 70 à 100 jours sera nécessaire pour la formation d'une couche passive sur les barres d'armature dans le béton. D'autre part, selon (Bolzoni *et coll.* 2014), ce type d'inhibiteurs peuvent pénétrer à travers le béton principalement par absorption capillaire, mais plus lentement que l'eau. La profondeur de pénétration de ces inhibiteurs est limitée à quelques millimètres (20 mm) après quatre mois d'exposition. Ce constat a été confirmé par (Ormellese *et coll.* 2011), qui supposent que les molécules de ces inhibiteurs interagissent avec les constituants de la pâte de ciment, en formant des dépôts de sels de calcium insolubles. Cela conduit à une réduction de la porosité du béton, qui se traduit par une faible pénétration des molécules inhibitrices, mais également par une réduction de la diffusivité des agents agressifs, tels que les ions chlorures. Dans un autre travail plus récent, (Shi *et coll.* 2017) montrent ainsi que, malgré une certaine diffusion des molécules du DMEA à travers un mortier durci, l'augmentation de la résistance à la corrosion a été attribuée principalement au blocage des pores du mortier, plutôt qu'à la diffusion des molécules inhibitrice.

II.3.4.4. Discussion

En plus de la grande divergence des résultats constatée à propos de l'efficacité inhibitrice et des mécanismes du processus d'adsorption associés aux inhibiteurs à base d'AMA, ainsi que leurs effets sur les propriétés du béton; un manque important de données a été enregistré en ce qui concerne la valeur de la concentration optimale en inhibiteurs offrant le rendement maximal de ces composés (cf. tableau II-2). De plus, le comportement de ce type d'inhibiteurs à des températures élevées n'a pas été abordé malgré l'importance du sujet. En effet, la température a des conséquences fondamentales sur la dissolution d'un métal inhibé, et autant de changements peuvent se produire sur la surface métallique à cause de l'augmentation de la température, tels que la gravure rapide du métal, l'adsorption/désorption de l'inhibiteur, etc., (Hassan 2007, Andreani *et coll.* 2016). D'autre part, très peu d'études ont été menées sur l'effet de ces composés sur la concentration critique en chlorure (C_{crit}), en vue d'augmenter la durabilité du béton armé face aux chlorures. En conséquence, il serait intéressant de consacrer une partie de ce travail de

recherche à l'étude d'un inhibiteur à base d'AMA, afin de confirmer et/ou compléter les résultats de la littérature.

II.4. Techniques de suivi de la corrosion

De nombreuses techniques ont été développées, tant pour étudier ou déterminer l'initiation de la corrosion des armatures dans le béton, que pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. On peut classer ces techniques selon deux types :

- o les techniques électrochimiques et électriques : tels que les mesures du potentiel de corrosion, mesures du courant macropile, résistance de polarisation, impédance électrochimique, résistivité électrique, etc.;

- o autres méthodes : comme les essais de perte de masse ou gravimétriques, analyse de surface, analyse des solutions par spectroscopie, etc.

Les techniques employées dans le cadre de la présente étude sont présentées dans les sous-sections suivantes.

II.4.1. Mesures gravimétriques (perte de masse)

La méthode gravimétrique se basant sur les mesures de perte de masse, demeurent une première approche d'évaluation de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. C'est une technique simple, permettant d'évaluer la vitesse moyenne de la corrosion d'un échantillon pendant une durée d'immersion dans une solution d'étude. La perte de masse peut être déterminée en pesant l'échantillon du métal avant sa mise en place dans la solution électrolytique (m_1) et après leur retrait (m_2). Afin de pouvoir estimer de manière fiable la perte de masse associée à la corrosion, un certain degré de corrosion de l'armature doit être atteint.

Dans le cas d'une perte de masse (Δm) au cours d'une durée d'immersion (Δt), la vitesse de corrosion (V_{corr}) en ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$) est exprimée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.\Delta t} \quad (II.8)$$

d'où, Δm (mg) : représente la différence entre la masse initiale (m_1) et la masse finale (m_2), après un temps d'immersion Δt (h). S est la surface du métal exposée à la solution d'étude (cm^2).

Selon (Obot *et coll.* 2016, Singh *et coll.* 2016), il est souvent exprimé la vitesse de corrosion en (mm/an); dans ce cas :

$$V_{corr} = \frac{87,6 \Delta m}{\rho.S.\Delta t} \quad (II.9)$$

avec, ρ : représente la densité du métal, exprimée en (g/cm^3).

Ainsi, la norme (RILEM TC 154-EMC 2004) propose une classification du niveau de corrosion en fonction de la vitesse de corrosion, exprimée en (mm/an), (Tableau II-3),

Tableau II-3 : Vitesse de corrosion et niveau de corrosion associé, tiré de (RILEM TC 154-EMC 2004)

<i>Vitesse de corrosion</i> V_{corr} (mm/an)	<i>Niveau de corrosion</i>
$\leq 0,001$	Négligeable
0,001 - 0,005	Faible
0,005 - 0,010	Modéré
$> 0,010$	Élevé

Les mesures gravimétriques bien qu'elles nous donnent une estimation directe sur l'évolution des vitesses de corrosion du produit testé, restent à être complétées par des mesures électrochimiques qui définiront mieux les différents paramètres et le processus électrochimique de corrosion.

II.4.2. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et du processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) permet d'accéder à des vitesses de réaction et de déterminer les différents paramètres physiques décrivant l'état du système électrochimique. Ces mesures ne nécessitent aucun degré de corrosion, elles sont alors applicables pour l'évaluation de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion, ainsi que pour la détermination de l'initiation de la corrosion des armatures dans le béton.

II.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

La mesure du potentiel de corrosion est l'une des techniques les plus usitées dans le domaine du contrôle non destructif de la corrosion en génie civil. Cette technique est couramment utilisée en laboratoire et sur site du fait sa rapidité et sa mise en œuvre facile (Taché 1986). Elle consiste à mesurer sous très haute impédance, la différence du potentiel entre l'armature (électrode de travail) et une électrode de référence. Outre les aspects pratiques, cette méthode ne nécessite aucune polarisation de l'armature. De ce fait, il est possible de répéter cette mesure sans altérer les conditions d'équilibre du système électrochimique. Alors, la méthode de mesure du potentiel de corrosion est parfaitement adaptée lorsque l'on souhaite réaliser un suivi de l'état du métal au cours du temps.

La facilité de la mesure du potentiel de corrosion a conduit ainsi à normaliser cette méthode, au premier lieu par la norme ASTM C 876-91, (ASTM C 876 1991), puis par RILEM, (RILEM TC 154-EMC 2003). Dans les deux cas, le potentiel de corrosion (E_{corr}) représente la différence

du potentiel (ou voltage) entre la barre d'armature étudiée et une électrode de référence. Plusieurs types d'électrodes de référence existent sur le marché, néanmoins, trois d'entre elles sont utilisées; dont la plus stable étant celle au calomel saturé, (Vervisch 2009). Ces électrodes de référence ont un potentiel défini par rapport à l'électrode à hydrogène normal (EHN) à 20°C, (tableau II-4).

Tableau II-4 : Électrodes de référence utilisées pour la mesure du potentiel de corrosion (Rouleau 2013)

Électrode de référence	Abréviation	Potentiel/EHN
Cuivre-sulfate de cuivre saturé $Cu/CuSO_4$	ESC	+0.318 V_{EHN}
Calomel saturé Hg_2Cl_2	ECS	+0.241 V_{EHN}
Argent-chlorure d'argent saturé $Ag/AgCl$	ESS	+0.199 V_{EHN}

La norme ASTM (ASTM C 876 1991) fixe une probabilité de corrosion en fonction des échelles du potentiel mesurées selon le tableau II-5.

Tableau II-5 : Valeurs du potentiel de corrosion et probabilité de corrosion associées (ASTM C 876 1991)

Potentiel de corrosion E_{corr} (mV/ESC)	Potentiel de corrosion E_{corr} (mV/ECS)	Probabilité de corrosion (%)
$E_{corr} > -200$	$E_{corr} > -125$	Faible risque (<10%)
$-350 < E_{corr} < -200$	$-275 < E_{corr} < -125$	Risque incertain (50%)
$E_{corr} < -350$	$E_{corr} < -275$	Risque élevé (>90%)

Cependant, le retour d'expérience sur un grand nombre de structures, ainsi que des considérations théoriques indiquent que la variation dans les lectures du potentiel ne sont pas tous synonymes d'une augmentation du risque de corrosion, (RILEM TC 154-EMC 2003). Plusieurs paramètres, tels que la teneur en oxygène, la quantité de chlorures, etc., ont une influence directe sur cette mesure, (Beaudoin 1998).

La corrosion est peut être considérée comme active lorsque la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) mesuré franchi une certaine "limite", associées à une probabilité de corrosion de 90% d'après la norme ASTM (ASTM C 876 1991), soit $E_{corr} \leq -275$ mV vs. ECS ou $E_{corr} \leq -350$ mV vs. ESC. Cette limite est utilisée pour la détermination de l'amorçage de la corrosion. Par ailleurs, les recommandations (RILEM TC 154-EMC 2003), et d'autres auteurs comme (Gusmano *et coll.* 1990, Abdel Aal *et coll.* 1995, Xu *et coll.* 2009, Linhua *et coll.* 2012, Garcia 2013), considèrent que l'initiation de la corrosion de l'acier correspond également à une chute brusque de la valeur du potentiel mesuré. D'après ces auteurs, cela se traduit par la destruction de la couche de passivation formée à la surface du métal.

II.4.2.2. Courbes de polarisation ou technique Tafel plots (TP)

Cette technique consiste à imposer un potentiel ou un courant à une électrode de travail et mesurer le courant ou le potentiel correspondant, (Soleymani et coll. 2004). Selon que l'on applique un balayage du potentiel ou du courant, la technique prend le nom de polarisation potentiodynamique ou galvanodynamique, respectivement. En pratique, trois électrodes sont nécessaires pour réaliser cette mesure : une électrode de travail, qui est la barre d'armature étudiée; une électrode de référence généralement en calomel saturé; et une contre-électrode qui peut être, en graphite, en platine ou en titane.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation : I (densité du courant) = f (E , potentiel). Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées : $\log(I)=f(E)$, (figure II.4), l'intersection des droites (anodique et cathodique) de Tafel, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu A/cm^2$).

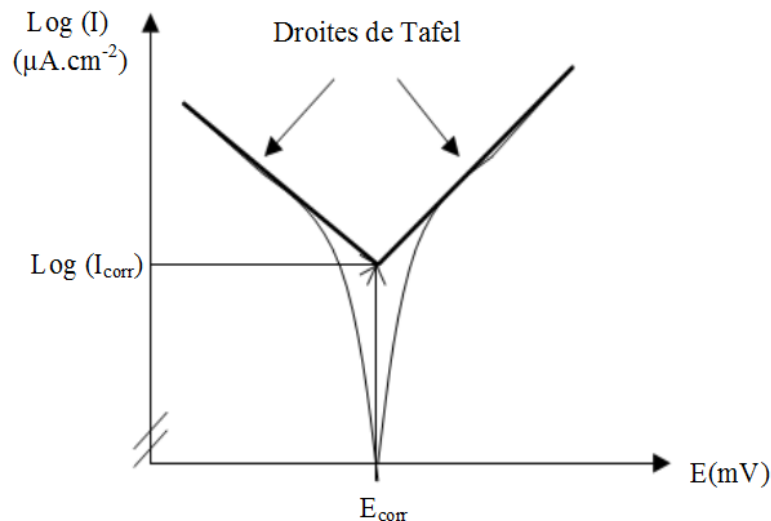


Figure II.4 : Détermination du courant de corrosion (I_{corr}) par la technique de Tafel plots

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir la relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion (V_{corr}) à partir de cette mesure, (Vervisch 2009) :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot I_{corr} \cdot t}{\rho \cdot A \cdot n \cdot F} \quad (II.10)$$

où, M : est la masse atomique du métal, I_{corr} : l'intensité du courant de corrosion, t : le temps d'exposition, ρ : la densité du métal, A : la surface exposée du métal, n : le nombre d'électrons de valence, F : la constante de Farady.

Une classification pour décrire l'état de l'acier à partir du courant de corrosion (I_{corr}) a été proposée par (RILEM TC 154-EMC 2004), (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Interprétation du courant de corrosion (RILEM TC 154-EMC 2004)

Densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Niveau de corrosion
$\leq 0,1$	Négligeable
0,1 - 0,5	Faible
0,5 - 1,0	Modéré
$> 1,0$	Élevé

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un Potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- o les intervalles du potentiels imposés à l'électrode de travail doivent être relativement importantes (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc des valeurs de (I_{corr}) mesurées, se produise pendant le tracé de ces courbes;

- o les courbes $\log(I) = f(E)$, doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion, (Ouchenane 2013).

La technique de Tafel plots (TP) est alors particulièrement appropriée pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des composés inhibiteurs de corrosion. Cette efficacité (EI%) peut être déterminée à partir des valeurs des densités du courant de corrosion mesurées (I_{corr}), en utilisant la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_{0corr} - I_{corr}}{I_{0corr}} * 100 \quad (II.11)$$

où, I_{0corr} et I_{corr} correspondent aux densités du courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Nous présentons dans le tableau suivant, les résultats de quelques travaux menés sur l'efficacité inhibitrice de différents composés utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans des solutions alcaline chlorées, moyennant des mesures de polarisation potentiodynamiques.

Tableau II-7 : Valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) obtenues dans différents milieux synthétiques simulant la solution interstitielle du béton, en présence des Cl^- , avec et sans la présence d'inhibiteurs de corrosion

Milieu d'étude	[Cl ⁻] (mol/l)	Inhibiteur	I_{corr} (μA/cm ²)		Efficacité	Références
			Sans inhibiteurs	Avec inhibiteur		
NaOH+KOH	0,5	Phosphate de zinc	6,0	0,5	91,6	(Simescu 2008)
NaOH	0,1	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ OS	2,06	0,22	89,3	(Ameer et coll. 2010)
		C ₁₇ H ₁₂ OS		0,66	67,9	
Ca(OH) ₂ à sat.	0,5	Aminoalcool	6,042	3,202	47,0	(Rakanta et coll. 2013)
	0,8		13,24	5,19	60,8	
Ca(OH) ₂ à sat.	0,5	Na ₃ PO ₄ K ₂ HPO ₄	6,42	2,48	61,3	(Sail 2013)
				2,22	65,4	
Ca(OH) ₂ à sat. +NaOH	0,1	<i>l</i> -dihydroxyethylamino -3-dipropylamino -2-propanol	4,80	0,02	99,6	(Cai et coll. 2014)
Ca(OH) ₂ à sat.	0,13	LiNO ₂ (CH ₃)NCH ₂ CH ₂ OH	1,50	0,23	84,6	(Lee et coll. 2015)
				0,18	88,0	
Ca(OH) ₂ à sat.	0,03	LiNO ₂	1,15	0,22	80,8	(Ryu et coll. 2017)
	0,11			0,70	62,2	
	0,22			0,97	53,6	

On constate d'après ce tableau que la valeur du courant de corrosion (I_{corr}) augmente avec l'augmentation de la concentration en ions Cl^- . Cela suggère que la présence des chlorures en quantités plus élevées augmente le risque de la corrosion par piqures à la surface de l'acier (Ryu et coll. 2017). En outre, le courant de corrosion diminue en présence des produits inhibiteurs de corrosion, ce qui est peut être expliqué selon (Lee et coll. 2015, Ryu et coll. 2017), par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, en le protégeant contre la corrosion.

II.4.2.3. Résistance de polarisation linéaire (LPR)

La mesure de la résistance de polarisation linéaire (LPR) est une méthode simple et rapide pour la détermination de la vitesse de corrosion. Cette technique dite ainsi méthode de Stern-Geary; consiste à perturber l'équilibre du potentiel dans un domaine faible compris entre 10 et 30 mV. Cette modification du potentiel autour du point d'équilibre peut être faite de façon potentiodynamique, en imposant un potentiel (ΔE) à une électrode de travail et en effectuant la mesure du courant correspondant (ΔI). Ou inversement, il est possible d'appliquer un courant fixe et de mesurer le changement relatif du potentiel (ΔE), (Soleymani et coll. 2004). La pente ainsi obtenue (figure II.5), représente la résistance à la polarisation (R_p) qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion (I_{corr}) tel que montré par l'équation de Stern-Geary :

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (II.12)$$

A partir de cette mesure, il est également possible de déterminer la valeur du courant de corrosion (I_{corr}) en utilisant l'équation suivante :

$$I_{corr} = B/R_p \quad (II.13)$$

Cette équation simplifiée (II.13) est couramment utilisée par les chercheurs, elle est connue aussi sous le nom "équation de Stern-Gery". Avec B est une constante qui varie de 13 à 52 mV selon l'état de l'armature dans le béton ou dans la solution électrolytique, soit 26 mV pour un état de corrosion actif, et 52 mV pour un acier passif, (Andrade et coll. 1978).

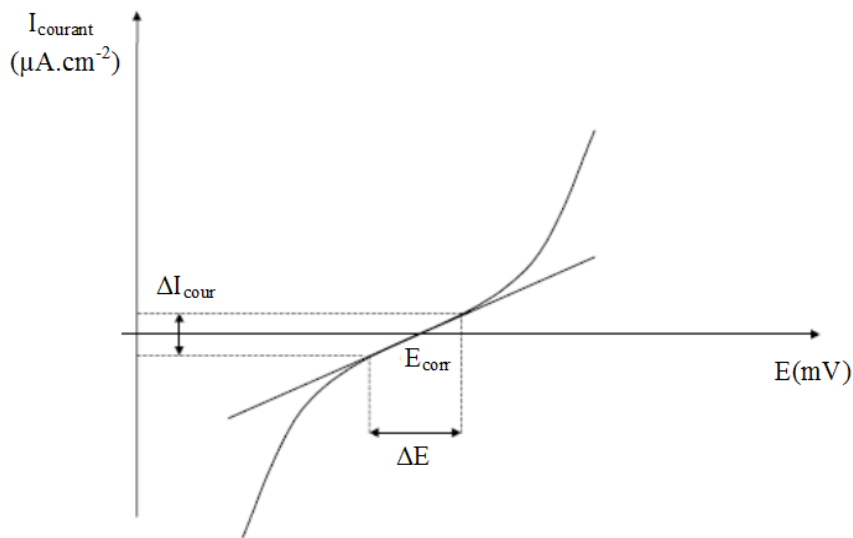


Figure II.5 : Courbe de polarisation d'une électrode métallique pour évaluer la résistance de polarisation (Nasser 2010)

On note que les techniques (TP) et (LPR) sont basées sur le même principe, la différence principale entre ces deux méthodes est que le changement du potentiel doit être maintenu à moins de ± 30 mV pour la technique (LPR), alors qu'il peut atteindre ± 400 mV pour la technique (TP). Ainsi, une autre différence au niveau de l'interprétation des résultats : dans le cas de la technique (TP), le courant de corrosion (I_{corr}) est déterminé par extrapolation de l'intersection des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Alors que dans la méthode (LPR), le courant de corrosion est déterminé à partir de l'équation de Stern-Geary, en se basant sur la résistance de polarisation (R_p).

Sachant que la technique de mesure (LPR) nécessite qu'une très faible variation du potentiel, alors, il est possible de répéter cette mesure sans altérer les conditions d'équilibre du système électrochimique. En conséquence, cette technique est parfaitement adaptée lorsque l'on souhaite réaliser un suivi de l'état du métal au cours du temps.

Une classification pour décrire l'état de l'acier à partir de la résistance de polarisation (R_p) et du courant de corrosion (I_{corr}) a été ainsi proposée par (Millard *et coll.* 2001), (Tableau II-8).

Tableau II-8 : Interprétation du courant de corrosion (Millard et coll. 2001)

État de corrosion	Résistance de polarisation R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	Densité du courant I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pénétration de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Très élevé	2,5-0,25	10-100	100-1000
Élevé	25-2,5	1-10	10-100
Faible/modéré	250-25	0,1-1	1-10
Passif	> 250	< 0,1	< 0,1

L'initiation de la corrosion est peut être déterminée, lorsque la valeur de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) mesurée franchit une certaine "limite", associée à un état de corrosion faible à modéré selon les recommandations de (RILEM TC 154-EMC 2004), et d'après le tableau proposé par (Millard *et coll.* 2001), soit $I_{\text{corr}} = 0,1$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Tandis que, la norme (ASTM G5 1999) considère la corrosion comme active, lorsque la résistance de polarisation (R_p) est inférieure à 5 $k\Omega\text{ cm}^2$.

D'autre part, les auteurs (Paradis 2009, Vincent 2009, Xu *et coll.* 2009, Garcia 2013, Linhua *et coll.* 2014), ont estimé que l'initiation de la corrosion est atteinte lorsque une forte augmentation du courant de corrosion (I_{corr}) ou une chute brusque de la résistance de polarisation (R_p), ont été observées. Selon ces auteurs, cela se traduit par la destruction de couche passive formée sur la surface du métal.

II.4.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

i. Généralités

La spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode transitoire, elle fait partie des mesures les plus utilisées pour décrire de manière plus complète un système électrochimique. Cette technique a été largement utilisée dans des recherches fondamentales en cinétique électrochimique afin d'étudier les mécanismes d'électro-cristallisation, les réactions d'oxydoréduction, la dissolution anodique et la passivation de métaux et d'alliages (Gabrielli *et coll.* 1974). Depuis une trentaine d'années, cette méthode est entrée en application pour caractériser la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé (John *et coll.* 1981).

Le principe de l'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude (afin de conserver la réponse linéaire du système) et d'enregistrer la réponse en courant du système électrochimique. Inversement, un courant sinusoïdal $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant (I_0), (Figure II.6). La réponse ainsi obtenue est fonction de la fréquence du signal d'excitation appliquée au potentiel (impédance potentiostatique), ou au courant (impédance galvanostatique).

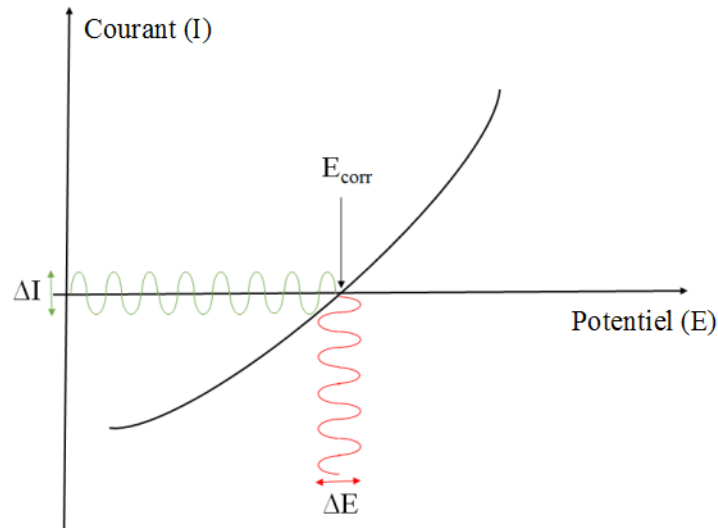


Figure II.6 : Principe de l'impédance électrochimique (Gabrielli 1994)

La perturbation en potentiel (E) est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \text{ avec } \Delta E(t) = |\Delta E(t)| \sin \omega t \quad (\text{II.14})$$

avec $\omega = 2\pi f$: est la pulsation en (rad/s) et f la fréquence en (Hz).

La réponse en courant superposée au courant stationnaire (I_0) est également sinusoïdale, mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (Mark *et coll.* 2008), elle est donc de la forme suivante :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } \Delta I(t) = |\Delta I(t)| \sin (\omega t + \varphi) \quad (\text{II.15})$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système électrochimique est une grandeur complexe définie pour chaque pulsation (ω) par :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| e^{j\varphi} = |Z| (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.16})$$

avec, $j^2 = -1$, Z_r est la partie réelle, Z_j la partie imaginaire de l'impédance, $|Z|$ le module et φ est l'angle de phase. Les amplitudes complexes, $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, respectivement.

Les résultats de l'impédance électrochimique peuvent être tracés en représentation de Nyquist. Celle-ci consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_j$) en fonction de la partie réelle de l'impédance (Z_r), pour les différentes fréquences étudiées (Figure II.7-a). Les diagrammes de Nyquist permettent de visualiser les différentes boucles ou droites du système électrochimique, mais peuvent masquer les résultats à haute fréquence qui donnent l'accès à la valeur de la résistance d'électrolyte. De ce fait, ces diagrammes sont souvent complétés par la représentation de Bode (Figure II.7-b). Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (en coordonnée logarithmique) et le déphasage (phase/deg) sont tracés en fonction de la fréquence (en coordonnée logarithmique). Cette représentation permet une visualisation plus complète du domaine de fréquence (Landot 1997).

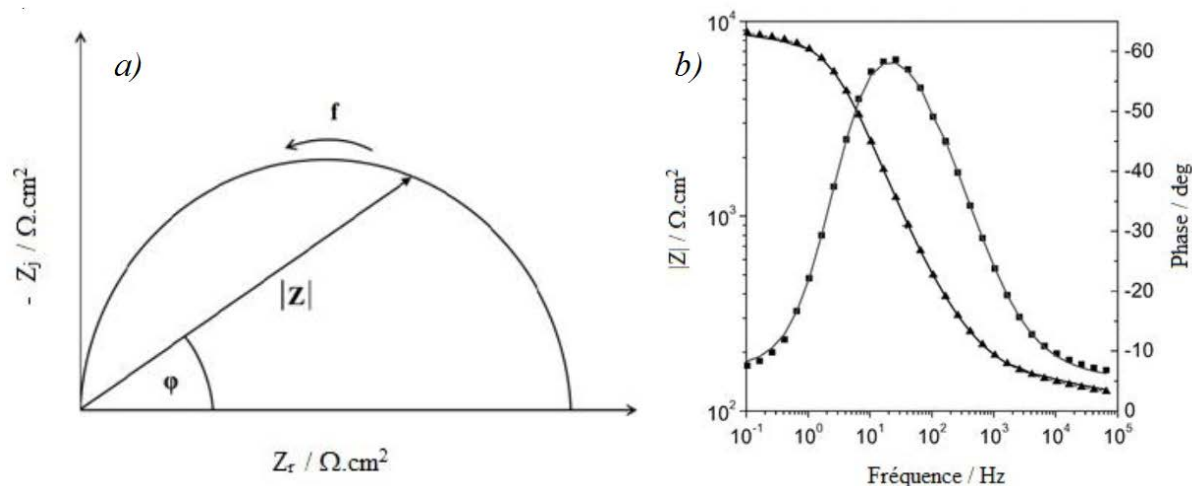


Figure II.7 : Représentation d'impédance: a) Modèle du diagramme de Nyquist, b) Exemple de diagrammes de Bode

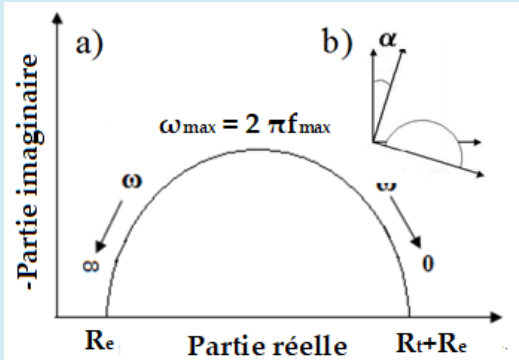
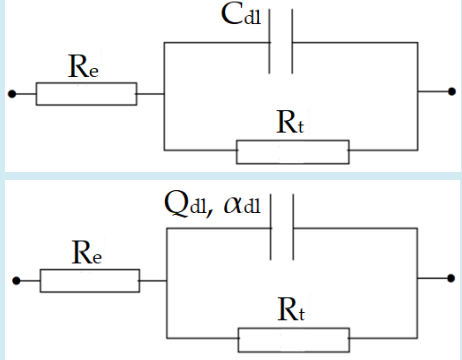
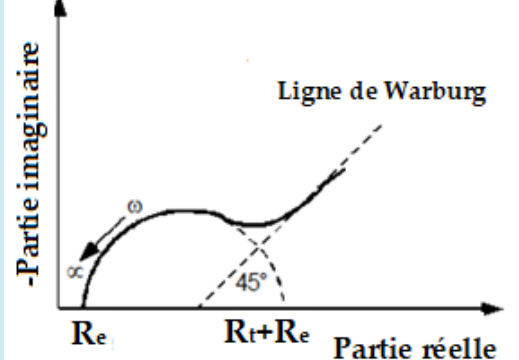
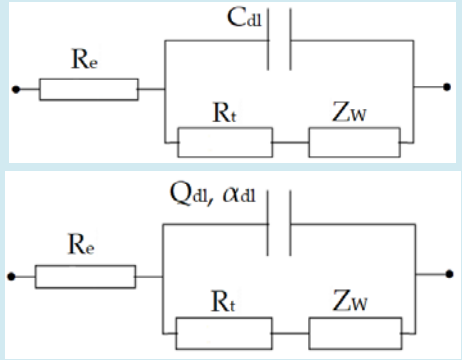
Le but de l'analyse d'un spectre d'impédance électrochimique est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode, des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en considérant un circuit électrique équivalent (CEE). Le (CEE) est composé d'un certain nombre d'éléments, selon (Bommersbach 2005), l'interprétation des diagrammes d'impédance par l'intermédiaire de (CEE) doit respecter deux conditions primordiales :

- l'ensemble des éléments d'un circuit équivalent doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système électrochimique considéré;
- le spectre simulé à partir du (CEE) doit être le plus fiable possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

ii. Circuits électriques équivalents (CEE) appliqués aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permet, en particulier, la détermination du mode d'action du produit étudié (Normand *et coll.* 2004). Il peut s'agir d'une simple adsorption sur l'électrode de travail; et/ou d'une formation d'un film tridimensionnel à l'interface métal/électrolyte. Les (CEE) qui peuvent être utilisés pour représenter la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-9 : Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique - électrode/électrolyte

Mode d'action	Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist)	Circuits électriques équivalents associés (CEE)
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Adsorption simple</p>		
	<p>* CEE de Randles (Transfert de charge pure); R_e : représente la résistance de l'électrolyte (haute fréquence); R_t : la résistance de transfert de charge (base fréquence); C_{dl} : la capacité de double couche (surface active de l'électrode);</p> <p>* α : représente le déphasage dû à l'inhomogénéité de surface de l'électrode; Q_{dl} et α_{dl} : caractérise un élément à phase constante (CPE). Le (CPE) est utilisé pour rendre compte de l'inhomogénéité;</p> <p>* $C_{dl} = Q_{dl} \cdot (\omega_{max})^{\alpha-1}$, avec, $\omega = 2\pi f$ et f : la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist; α est comprise entre 0,5 et 1, si $\alpha=1$ le CPE n'est pas nécessaire et peut être remplacé par une capacité;</p> <p>* En présence d'un inhibiteur de corrosion, l'adsorption progressive des molécules inhibitrice sur l'électrode se caractérise par une augmentation de la taille de la boucle du diagramme d'impédance, cela se traduit par une augmentation de la valeur de (R_t) simultanément à une diminution de (C_{dl}).</p>	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Avec contrôle de diffusion</p>		
<p>* Contrôle mixte transfert/diffusion;</p> <p>* La ligne de Warburg (Z_w) caractérisée par un segment de droite incliné de 45°, traduit la diffusion ou le transport de matière à travers la couche des molécules adsorbés à la surface de l'électrode;</p> <p>* Ce processus apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences, alors, (Z_w) est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le (CEE) précédent;</p> <p>* Également dans ce (CEE), la capacité de double couche (C_{dl}) est peut être remplacée par un (CPE) pour tenir compte de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode.</p>		

Formation d'un film	Sans contrôle de diffusion		
	<p>* Adsorption/film passif; le spectre d'impédance dans ce cas est formé de deux boucles capacitatives, la boucle à hautes fréquences est attribuée à la formation du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte;</p> <p>* R_f et C_f associés au domaine de hautes fréquences, caractérisent le film formé sur la surface de l'électrode;</p> <p>* R_f : représente la résistance électrique du transfert ionique à travers les pores du film, l'augmentation de la valeur de (R_f) indique une augmentation du pouvoir protecteur de ce film;</p> <p>* C_f: liée à la capacité diélectrique du film qui est inversement proportionnelle à son épaisseur : $C_f = \epsilon \epsilon_0 (A/d)$, où, ϵ : la constante diélectrique relative du film, ϵ_0 : la permittivité du vide, A : la surface active de l'électrode, et d : l'épaisseur du film.</p>		
Formation d'un film	Avec contrôle de diffusion		
	<p>* L'impédance de Warburg (Z_w) caractéristique des phénomènes de diffusion de l'oxygène moléculaire et/ou de produits de corrosion, à travers le film passif formé sur la surface de l'acier, peut apparaître par des lignes droites sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences;</p> <p>* (Z_w) est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le (CEE) précédent pour tenir compte de ce phénomène;</p> <p>* L'augmentation du pouvoir inhibiteur du film formé sur la surface de l'électrode se traduit par une diminution de la valeur de (Z_w);</p> <p>* Afin de prendre en considération de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode, la capacité (C_f) est peut être ainsi remplacée par un (CPE).</p>		

Ces modèles de circuit électrique équivalent (CEE) ont été exploités dans la littérature pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimique. Dans le tableau suivant nous

présentons une synthèse bibliographique sur les (CEE) utilisés dans des solutions alcalines chlorées, en présence et en absence d'inhibiteurs de corrosion.

Tableau II-10 : Synthèse bibliographique : Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique - Solutions alcalines chlorées, avec et sans inhibiteurs

Milieu d'étude	Inhibiteur	CEE		Références
		Sans inhibiteur	Avec inhibiteur	
Extrait de la solution de pâte du ciment	Aminoalcool commercialisé			(Jamil et coll. 2005)
NaOH+KOH	Revêtement de phosphate		 	(Simescu 2008)
Ca(OH)2 à sat.	Na3PO4			(Etteyeb et coll. 2010)
Ca(OH)2 à sat.	Na3PO4 NaNO2 Benzotriazole (BTA)			(Shi et coll. 2012)
Ca(OH)2 à sat. +KOH + NaOH	Sel d'ammonium quaternaire d'imidazoline (IQS)			(Fei et coll. 2014)

$Ca(OH)_2$ à sat.	Pré- traitement- Acide phényl phosphonique			(Etteyeb et coll. 2015)
$Ca(OH)_2$ à sat.	Na_3PO_4			(Nahali et coll. 2015)
$Ca(OH)_2$ à sat.	$LiNO_2$			(Ryu et coll. 2017)

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permet une analyse plus complète comparativement aux méthodes précédentes. En effet, en utilisant cette technique, le mécanisme d'action de l'inhibiteur, les propriétés du film formé, ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en fonction des différents paramètres imposés au système électrochimique considéré (Bommersbach 2005).

II.5. Conclusion

Depuis quelques années, des produits inhibiteurs de corrosion sont proposés comme traitement préventif et/ou curatif contre la corrosion des armatures dans le béton exposé aux milieux agressifs. Ces composés peuvent être ajoutés dans le béton frais pendant le malaxage ou bien appliqués à la surface de ce dernier; dont le but est de lutter contre la corrosion de l'acier d'armature. Les composés à base d'amines ou d'alkanolamines (AMA), constituent un moyen récent d'inhibition de la corrosion, ils sont largement étudiés et proposés comme inhibiteurs de corrosion des métaux, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement. En revanche, l'efficacité de ces composés utilisés pour la protection des armatures dans le béton exposé aux chlorures n'est toujours pas prouvée, et de nombreuses interrogations restent en suspens, particulièrement, en ce qui concerne leurs concentrations optimales, leurs modes d'action, leurs effets sur la valeur de la (C_{crit}) ainsi que sur les propriétés du béton, etc.

Dans cette optique, une partie de ce travail expérimental vise à approfondir les connaissances sur le comportement du N,N'-Diméthylaminoéthanol "DMEA", un alkanolamine, utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier de construction. Cette étude a été menée moyennant des essais gravimétriques associés aux techniques électrochimiques, dans une solution simulant la solution interstitielle du béton. Au départ, nous tentons de déterminer la concentration optimale en inhibiteur au pourtour des armatures pour assurer une meilleure efficacité. Ensuite, une caractérisation de ce produit et de son comportement

vis-à-vis de la corrosion sera faite, de façon à pouvoir le classer parmi les différentes catégories d'inhibiteurs de corrosion. Le mode d'action de ce composé, ainsi que sa capacité à pénétrer à travers le béton d'enrobage jusqu'aux armatures, seront également abordés.

Subséquent, l'accent sera mis sur l'effet de cet inhibiteur ainsi que deux autres produits à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4), sur la concentration critique en chlorures requise pour l'amorçage de la corrosion localisée de l'acier d'armature. Cette partie d'étude sera effectuée en solution simulant la solution interstitielle du béton, ainsi que dans des éprouvettes en béton armé exposé aux chlorures pour mieux simuler les conditions réelles de l'acier de construction. Pareillement, il sera question de l'influence de ces composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur les propriétés du béton à l'état frais et durci.

Dans le chapitre qui suit, nous allons décrire les différents matériaux et protocoles expérimentaux utilisés pour la présente recherche.

CHAPITRE III.

MATÉRIAUX ET PROTOCOLES

EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE III.**MATÉRIAUX ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX****SOMMAIRE**

III.1. Introduction	69
III.2. Description des matériaux et milieux d'étude	70
III.2.1. Composition de l'acier étudié	70
III.2.2. Inhibiteurs testés	70
III.2.3. Milieux d'étude	71
III.2.3.1. Solution simulant le béton	71
III.2.3.2. Bétons étudiés	72
III.3. Étude de l'inhibition de la corrosion d'acier en solution simulant le béton	75
III.3.1. Évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA	75
III.3.1.1. Étude gravimétrique (mesures de perte de masse)	75
III.3.1.2. Mesures électrochimiques	76
III.3.2. Détermination de la C_{crit} en solution simulant le béton	78
III.3.2.1. Électrode de travail	78
III.3.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} en solution alcaline	79
III.4. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le béton	80
III.4.1. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton	80
III.4.1.1. Caractérisation à l'état frais	81
III.4.1.2. Caractérisation à l'état durci	81
III.4.2. Étude de l'amorçage de la corrosion d'acier dans le béton	83
III.4.2.1. Fabrication des corps d'épreuve	83
III.4.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} dans le béton	85
III.4.2.3. Détermination de la (C_{crit}) en chlorures	87
III.4.3. Étude de la migration du DMEA à travers le béton	87
III.4.3.1. Préparation des corps d'épreuve	88
III.4.3.2. Procédure expérimentale, migration du DMEA	88
III.5. Conclusion	90

CHAPITRE III.

MATÉRIAUX ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

III.1. Introduction

Dans le cadre de ce travail expérimental, une étude sur l'efficacité inhibitrice du N,N'-diméthylaminoéthanol (DMEA) considéré comme inhibiteur de corrosion, a été réalisée en utilisant des essais gravimétriques et des mesures électrochimiques. Cette étude a été effectuée sur des échantillons en acier au carbone immergés dans une solution alcaline chlorée simulant le béton contaminé par les chlorures contenant l'eau de mer méditerranéenne. Ensuite, une campagne d'essais électrochimiques a été réalisée dans le but d'étudier l'amorçage de la corrosion de l'acier immergé dans la solution alcaline, ainsi que, dans des éprouvettes en béton armé afin de mieux simuler les conditions réelles des ouvrages en béton armé exposés à l'environnement marin. L'effet de l'incorporation du DMEA et deux autres composés à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) a été également examiné. Subséquemment, des essais de caractérisation du béton ont été menés afin d'évaluer l'impact de ces trois composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. En fin, la pénétrabilité du DMEA à travers le béton durci a été étudiée et discutée.

L'objectif de ce chapitre est de décrire et présenter les différents matériaux, méthodes et protocoles expérimentaux retenues pour les diverses parties de ce projet. Celles-ci seront présentées dans l'ordre suivant :

Une première partie sera consacrée à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution simulant la solution interstitielle du béton contaminé par les chlorures. Elle sera composée de :

- l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA;
- la détermination de la concentration seuil en ions chlorures (C_{crit}) requise pour initier la corrosion de l'acier au carbone, et effet du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 ;

La seconde partie sera dédiée à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des échantillons en béton armé. Cette partie comprend :

- une caractérisation des bétons utilisés, dans le but d'étudier l'impact des inhibiteurs de corrosion testés dans cette étude sur les propriétés du béton à l'état frais et durci;
- l'étude de l'amorçage de la corrosion dans des échantillons en béton armé, et évaluation de l'effet du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 sur la valeur de la (C_{crit});
- l'étude de la pénétrabilité du DMEA à travers le béton durci.

III.2. Description des matériaux et milieux d'étude

III.2.1. Composition de l'acier étudié

L'acier étudié dans la présente recherche est un (XC38), couramment employé comme matériau constitutif des armatures métalliques dans les bétons de construction. La composition chimique de ce matériau a été effectuée par analyse spectrophotométrique sur une machine de type "SPECTRO Rp 212" au laboratoire du contrôle qualité de l'usine ALFON-Oran, par L. Sail (Sail 2013) dans le cadre de sa thèse de doctorat. Cette composition chimique est illustrée dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier étudié (Sail 2013)

Élément Chimique	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Sn	Fe
Composition (% masse)	0,259	0,271	1,25	0,0127	0,0402	0,05	0,01	0,114	0,00362	0,29	0,0685	0,0117	97,65

III.2.2. Inhibiteurs testés

Trois composés ont été testés dans le cadre de cette étude expérimentale. Le N,N'-diméthylaminoéthanol (DMEA), ainsi que deux autres produits à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) :

- o Le N,N'-diméthylaminoéthanol (DMEA), un composé organique appartenant au groupe d'alkanolamine. C'est une substance naturelle apparentée à la choline, on en trouve généralement dans les poissons. Ce produit est utilisé spécifiquement dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique depuis plus de 40 ans. Il a un léger effet raffermissant et tenseur sur la peau; ainsi, il entre dans la composition de certains médicaments utilisés pour le traitement de l'asthénie. L'utilisation industrielle du DMEA s'est étendue rapidement dans le monde en raison de son faible coût (Loto *et coll.* 2012).

La structure chimique du DMEA est illustrée sur la figure III.1. Sa formule moléculaire est " $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$ ", tandis que sa masse molaire est 89,14 g/mol.

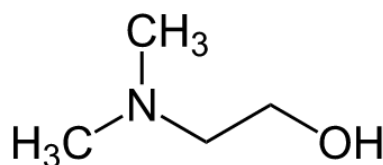


Figure III.1. Structure chimique du DMEA

o Le Phosphate de Sodium ou phosphate trisodique (Na_3PO_4) : Il se présente sous forme d'une poudre blanche, sa masse molaire est 163,94 g/mol. La structure chimique du (Na_3PO_4) est illustrée sur la figure III.2.

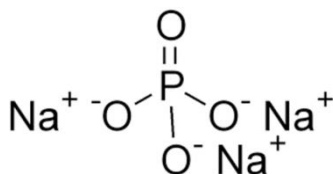


Figure III.2. Structure chimique du Na_3PO_4

o Le Monohydrogénophosphate de Potassium ou phosphate dipotassique (K_2HPO_4), il se présente aussi sous forme d'une poudre blanche. Il est formé par la neutralisation stœchiométrique de l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de potassium :



La masse molaire du (K_2HPO_4) est 174,18 g/mol, ainsi, sa structure chimique est illustrée sur la figure III.3.

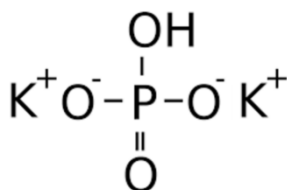


Figure III.3. Structure chimique du K_2HPO_4

L'ensemble de ces composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sont fournis par la société "Sigma-Aldrich", spécialisée dans la production et la commercialisation des produits chimiques.

Les deux inhibiteurs à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) ont été étudiés par L. Sail, membre de notre équipe de recherche, dans le cadre de son projet de thèse soutenu en 2013; dont les efficacités inhibitrices de ces deux produits, ainsi que leurs concentrations optimales ont été déterminées et discutées. Le présent travail expérimental a pour objectif de compléter cette étude réalisée par (Sail 2013), en se focalisant sur l'effet de ces deux composés sur l'amorçage de la corrosion et la concentration critique en chlorures (C_{crit}), ainsi que, sur leur compatibilité avec le béton.

III.2.3. Milieux d'étude

III.2.3.1. Solution simulant le béton

Une solution saturée en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est couramment utilisée comme solution synthétique représentative de la solution interstitielle du béton afin d'étudier le comportement électrochimique des armatures métalliques (Monticelli et coll. 2000, Saremi et

coll. 2002). Cependant, comme nous l'avons montré en chapitre I., cette solution synthétique devrait contenir également d'autres cations tels que le Na^+ et K^+ , et des anions tel que le SO_4^{2-} .

Afin de mieux représenter la solution des pores du béton lors de ce travail, l'ensemble des essais de corrosion ont été effectués en utilisant une solution composée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, auquel nous avons ajouté du NaOH , KOH et du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour atteindre un pH de 12,75. La composition de cette solution a été largement utilisée pour simuler la solution interstitielle du béton (Ghods *et coll.* 2009, Sail *et coll.* 2014, Figueira *et coll.* 2017). Les chlorures ont été ajoutés sous forme de NaCl , à raison de 0,5 mol/l.

Le tableau suivant présente la composition pondérale de la solution utilisée.

Tableau III-2 : Composition pondérale de la solution d'étude

<i>E.D</i> (l)	<i>NaCl</i> (g/l)	<i>Ca(OH)2</i> (g/l)	<i>NaOH</i> (g/l)	<i>KOH</i> (g/l)	<i>CaSO4.2H2O</i> (g/l)
1	29,5	saturation	0,4	0,56	0,27

Cette solution d'essai a été choisie afin de simuler la solution interstitielle du béton sain contaminé par les ions chlorures contenus dans l'eau de mer méditerranéenne.

III.2.3.2. Bétons étudiés

Pour mieux se rapprocher des conditions réelles de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé exposées aux chlorures, une campagne d'essais expérimentaux a été réalisée sur des échantillons en béton armé.

Rappelons que le but de cette recherche n'est pas de formuler un béton résistant à des environnements marins; mais plutôt d'évaluer la valeur de la (C_{crit}) responsable de l'initiation de la corrosion, et d'étudier l'effet de certains inhibiteurs (DMEA , Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur l'amorçage de corrosion de l'acier dans le béton. Il s'agit donc d'un béton ordinaire, à base de matériaux locaux.

i. Ciment

Le ciment retenu pour la composition du béton est un CEMII/A-42.5 de Béni-Saf. Ce choix se justifie par le fait que ce type de ciment est le plus utilisé dans la construction dans notre région "Tlemcen, Algérie".

La composition chimique, les composants minéralogiques de ce ciment ainsi que leurs caractéristiques physiques sont représentés dans le tableau III-3 :

Tableau III-3: Composition chimique, composants minéraux et caractéristiques physiques du ciment CEM II/A-42.5 (Touil et coll. 2011)

Composants de fabrication (%)	
Clinker	minimum 80%
Pouzzolane naturelle	15±5%
Gypse	≤5%
Composition chimique (%)	
SiO ₂	27,95
Al ₂ O ₃	5,43
Fe ₂ O ₃	3,05
CaO	56,37
SO ₃	2,53
MgO	0,71
K ₂ O	0,43
PAF	3,11
Insolubles	9,11
Composants minéralogiques (%)	
C ₃ S	66,89
C ₂ S	6,91
C ₃ A	2,23
C ₄ AF	15,27
Caractéristiques physiques	
Masse volumique app. (Kg/m ³)	976,0
Masse volumique absolue (Kg/m ³)	3071,2
Surface spécifique (SSB) (cm ² /g)	3598,13

ii. Granulats

Les granulats utilisés pour la composition du béton sont obtenus par concassage des roches de la carrière de l'ENG (Sidi-Abdelli) sis à Tlemcen. Ce choix est dicté par le fait que c'est une grande carrière qui approvisionne principalement la région. Les propriétés physiques de ces granulas sont consignées sur le tableau III-4.

Tableau III-4 : Granulométrie et masses volumiques des granulats utilisés (Boukli Hacene 2010)

Granulométrie (mm)	Mv app. (g/cm³)	Mv abs. (g/cm³)
Sable (0/3)	1.43	2.5
Gravier (3/8)	1.35	2.59
Gravier (8/16)	1.42	2.59
Gravier (16/25)	1.37	2.56

iii. Eau

L'eau de gâchage est une eau potable fournie au laboratoire de génie civil - Faculté de Technologie, distribuée par le réseau du service public de la Daïra de Chetouane-Tlemcen. L'analyse chimique de cette eau a été réalisée au laboratoire de l'Algérienne des eaux. Les résultats sont présentés dans le tableau III-5, ils répondent aux prescriptions de la norme [NF P 18-303].

Tableau III-5 : Composition de l'eau de gâchage (mg/l) (Boukli Hacene 2010)

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₃	NO ₃	PH	T (°C)
74.4	49	40	5	95	170	300	42.3	7.5	17.1

iv. Formulation des bétons utilisés

Le béton utilisé dans le cadre de cette étude a été formulé selon la méthode de Dreux-Gorisse par (Boukli Hacene 2010). C'est un béton ordinaire local largement étudié par notre laboratoire E.O.L.E pour lequel de nombreuses données expérimentales sont disponibles, ce béton (B1) est considéré comme béton de référence.

Pour l'étude de l'effet des inhibiteurs de corrosion testés dans de cette étude (DMEA, Na₃PO₄ et K₂HPO₄), d'autres séries du béton ont été formulées (tout en gardant la même composition du mélange), en ajoutant au béton frais dans l'eau de gâchage lors du malaxage, une concentration optimale (C_{opt}) de chaque inhibiteur testé; soit : DMEA à la C_{opt} qui sera déterminée dans le cadre de cette étude, Na₃PO₄ à C_{opt} = 7,5*10⁻³ mol/l et K₂HPO₄ à C_{opt} = 2,5*10⁻³ mol/l. Ces deux dernières concentrations optimales ont été déterminées par (Sail 2013) dans le cadre de sa thèse. La formulation de l'ensemble des bétons étudiés est représentée dans le tableau III-6 :

Tableau III-6 : Composition des bétons étudiés

Constituant	Béton Réf. (B1)	Béton Réf. +DMEA (B2)	Béton Réf. +Na ₃ PO ₄ (B3)	Béton Réf. +K ₂ HPO ₄ (B4)
Sable 0/3 (Kg/m ³)	660	660	660	660
Gravier 3/8 (Kg/m ³)	144	144	144	144
Gravier 8/16 (Kg/m ³)	432	432	432	432
Gravier 16/ 25 (Kg/m ³)	533	533	533	533
Ciment (Kg/m ³)	350	350	350	350
Eau (E/C)=0.6 (Kg/m ³)	210	210	210	210
DMEA (mol/l)	-	C _{opt}	-	-
Na ₃ PO ₄ (mol/l)	-	-	7,5*10 ⁻³	-
K ₂ HPO ₄ (mol/l)	-	-	-	2,5*10 ⁻³

Un rapport E/C=0.6 a été choisi pour la formulation du béton afin d'avoir un matériau relativement plus poreux, de manière à permettre d'accélérer la pénétration des chlorures. Cela permet de réduire la durée des essais de corrosion naturelle sans pour autant avoir recours à des méthodes accélérées qui présentent certains inconvénients.

L'ensemble des bétons ont été fabriqués au Laboratoire de Structures de la faculté de Technologie, université de Tlemcen. Après un malaxage à sec durant 1 minute et un malaxage avec de l'eau (avec et sans inhibiteurs) durant 2 minutes, ces bétons ont été coulés dans des moules en PVC ayant les dimensions : 11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur, avec et sans armature, pour la réalisation des différents essais et mesures.

III.3. Étude de l'inhibition de la corrosion d'acier en solution simulant le béton

III.3.1. Évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA

III.3.1.1. Étude gravimétrique (mesures de perte de masse)

i. Préparation des échantillons en acier

Les mesures gravimétriques ont été effectuées sur des échantillons d'acier usinés préalablement sous forme de disques de $\varnothing 27 \pm 2$ mm et de $2 \pm 0,2$ mm d'épaisseur (figure III.4-a), dont la composition chimique est consignée dans le tableau III-1. Chaque pièce d'acier a été soumise à un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades, sous un faible jet d'eau à l'aide d'une polisseuse mécanique à une vitesse de 500 t/min (figure III.4-b). Ensuite, ces pièces ont été rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être utilisées pour les essais gravimétriques.

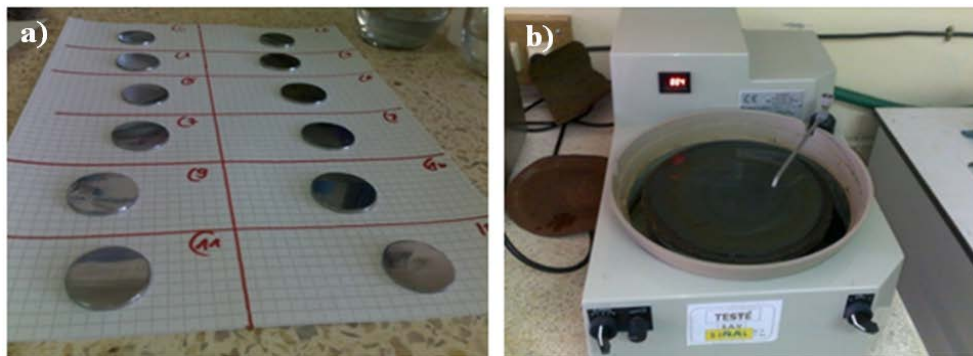


Figure III.4 : a)-Pièces d'acier utilisées, b)-Polisseuse mécanique

ii. Procédure expérimentale, essais gravimétriques

Après avoir préparé les disques en acier (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage), on procède à la détermination du diamètre et de l'épaisseur de chaque pièce, puis à leur pesée moyennant d'une balance analytique d'une précision de ($\pm 0,1$ mg), soit (m_1). Les pièces d'acier ont été ensuite complètement immergées, en position inclinée dans des béchers en verre contenant 50 ml de la solution d'étude, sans et avec l'addition de différentes concentrations en DMEA. Ces béchers sont ainsi introduits dans un bain-marie thermostaté pour maintenir l'électrolyte à une température constante (figure III.5).



Figure III.5: Dispositif expérimental pour les essais gravimétriques

Après chaque échéance, les pièces ont été retirées, rincées à l'eau distillée, brossées avec de l'acétone, séchées et pesées à nouveau avec précision, soit (m_2).

En se basant sur les mesures de perte de masse, la vitesse de corrosion (V_{corr}) en (mm/an) est peut-être calculée en présence et en absence de l'inhibiteur, en utilisant la formule suivante :

$$V_{corr} = \frac{87,6(m_1 - m_2)}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (III.2)$$

où, m_1 et m_2 représentent la masse de l'échantillon (mg), avant et après l'immersion, respectivement; S est la surface d'acier exposée (cm²), t le temps d'immersion (h) et ρ représente la densité de l'acier au carbone (g/cm³).

L'efficacité inhibitrice (EI%) est déterminée à partir des vitesses de corrosion selon la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr,0} - V_{corr,inhib}}{V_{corr,0}} * 100 \quad (III.3)$$

où, $V_{corr,0}$ et $V_{corr,inhib}$ représentent respectivement, la vitesse de corrosion sans inhibiteur et en présence de l'inhibiteur.

L'effet de la durée d'immersion sur l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice du DMEA, a été également étudié en effectuant des mesures à 72, 168 et 360 heures d'immersion. Ainsi, l'évolution du pH de la solution d'essai, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à $t_{initial}$ et après 360 heures d'immersion (fin d'essai), a été suivie à l'aide d'un pH mètre.

En outre, afin de se rapprocher des conditions dans lesquelles l'inhibiteur peut être placé en service, l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du DMEA a été testée par des mesures gravimétriques dans un intervalle allant de la température ambiante jusqu'à 55°C (la température maximale enregistrée dans notre région, Tlemcen-Algérie). Cette étude thermique a été effectuée sur des échantillons en acier immergés pendant 360 heures dans la solution d'essai, à des températures contrôlées (25, 45 et 55°C), en utilisant un bain-marie thermostaté.

Plus de trois (03) essais de perte de masse ont été effectués pour chaque mesure, et les valeurs moyennes ont été rapportées pour assurer une bonne reproductibilité.

III.3.1.2. Mesures électrochimiques

i. Électrode de travail

Des échantillons en acier sous forme de cylindres à partir d'une barre d'acier (XC38) de Ø14 mm, ont été usinés pour les mesures électrochimiques. La surface d'acier au contact de la solution d'étude est l'une des sections droites du cylindre (surface active égale à 1,05 cm²). Le reste du cylindre est alors enrobé dans une résine époxy. Le contact électrique est assuré à

l'aide d'un fil de cuivre soudé sur la face opposée de la surface active (figure III.6). Avant chaque essai, la surface active de l'électrode de travail subit graduellement une série de polissage mécanique aux papiers abrasifs de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades sous un faible jet d'eau, de façon à enlever les défauts de surface. Ensuite, elle est rincée à l'eau distillée, dégraissée à l'acétone, séchée à l'aide d'un séchoir et introduite rapidement dans l'électrolyte pour éviter toute oxydation à l'air.

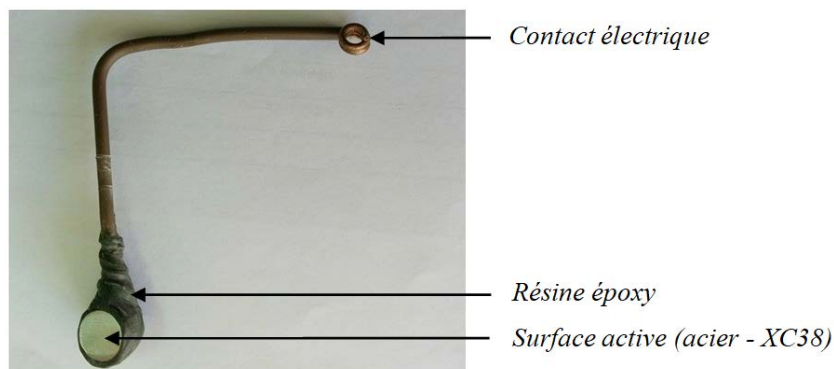


Figure III.6 : Électrode de travail pour les mesures électrochimiques

ii. Procédure expérimentale, mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat de marque "Voltalab80, modèle PGZ402", piloté par le logiciel "Voltmaster4". Le Potentiostat/Galvanostat est connecté à une cellule en verre contenant 200 ml de la solution d'étude, sans et avec l'incorporation de différentes concentrations en DMEA. Cette cellule est équipée d'un assemblage conventionnel à trois électrodes. Une électrode au calomel saturée (ECS) et une électrode en platine ont été utilisées comme électrodes de référence et auxiliaires, respectivement. L'électrode de travail est celle en acier représentée sur la (figure III.6). Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est illustré par la figure III.7.

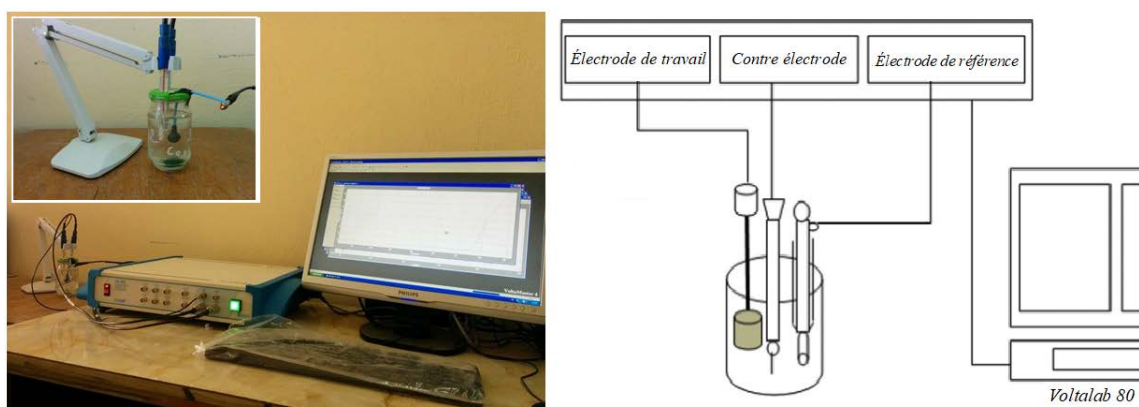


Figure III.7 : Dispositif expérimental - Cellule pour mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation potentiodynamique (intensité-potentiel, $\log(I)=f(E)$) de l'interface acier/solution ont été enregistrées tout en variant automatiquement et de façon continue le

potentiel appliqué à l'électrode de travail, allant de -1000 à -300 mV par rapport à l'électrode de référence (ECS), avec un taux de balayage de 0,5 mV/s. Les droites de Tafel des courbes anodiques et cathodiques ont été extrapolées au potentiel de corrosion pour obtenir les densités du courant de corrosion (I_{corr}). L'efficacité inhibitrice (EI%) a été évaluée à partir des valeurs mesurées de (I_{corr}) en utilisant la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_{0corr} - I_{corr}}{I_{0corr}} * 100 \quad (III.4)$$

où, I_{0corr} et I_{corr} correspondent aux densités du courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées à des potentiels de corrosion (E_{corr}), sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 50 mHz, avec une perturbation d'amplitude de 10 mV. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) ont été obtenues à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist, en ajustant un modèle de circuit électrique équivalent. L'efficacité inhibitrice (EI%) a été calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge obtenues, en utilisant l'équation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_t - R_{t0}}{R_t} * 100 \quad (III.5)$$

où, R_t et R_{t0} représentent les résistances de transfert de charge obtenues en présence et en absence de l'inhibiteur, respectivement.

Les courbes de polarisation potentiodynamique et les diagrammes de Nyquist ont été enregistrées après (72) heures d'immersion des échantillons d'acier (électrodes de travail) dans la solution d'étude, sans et avec l'addition de différentes concentrations en DMEA, à une température constante de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Cette durée d'immersion estimée à (72) heures, a été déterminée par la stabilisation du potentiel à circuit ouvert mesuré (Hassoune *et coll.* 2018).

III.3.2. Détermination de la C_{crit} en solution simulant le béton

III.3.2.1. Électrode de travail

Pour cette partie expérimentale, des échantillons d'environ 100 mm de long ont été découpés à partir d'une barre d'acier (XC38) de $\varnothing 8$ mm. Ces échantillons de forme cylindriques ont été brossés moyennant une brosse métallique afin d'éliminer toute la rouille formée à la surface. La section de l'acier au contact de la solution d'étude (surface active) est la section d'une extrémité du cylindre d'acier sur une longueur de 2 cm (soit une surface active de $5,53 \text{ cm}^2$). Le reste de la barre d'acier a été enrobé dans une résine époxy. Le contact électrique avec la surface active est assuré par un fil de cuivre soudé sur la deuxième extrémité du cylindre (figure III.8). Avant chaque expérience, la surface active a été polie à l'aide d'une série de

papiers abrasifs de grade 400, 800 et 1000, dégraissée à l'acétone, rincée à l'eau distillée, puis introduite rapidement dans l'électrolyte pour éviter toute oxydation à l'air.

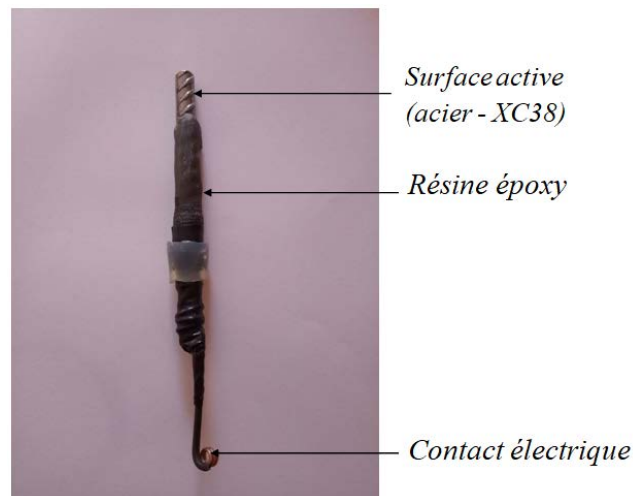


Figure III.8 : Électrode de travail pour l'évaluation de la C_{crit} en solution

III.3.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} en solution alcaline

Afin de déterminer la C_{crit} en chlorures pour l'initiation de la corrosion de l'acier dans la solution simulant le béton, nous avons utilisé le même dispositif expérimental opté pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du DMEA (figure III.7). Les électrodes de travail (figure III.8) ont été d'abord immergées dans la solution alcaline (solution d'étude sans chlorures) pendant plusieurs jours pour assurer la formation du film passif sur leurs surfaces, dans le but de simuler les conditions réelles de l'acier dans le béton (Poursaee *et coll.* 2007). Cette durée d'immersion estimée à trois (03) jours au moins, a été déterminée par la stabilisation du potentiel à circuit ouvert mesuré. Ainsi, dans le but d'étudier l'effet des inhibiteurs de corrosion (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur la C_{crit} en chlorures, d'autres échantillons d'acier ont été immergés dans des solutions alcalines contenant une concentration optimale (C_{opt}) en différents composés testés. Soit, le DMEA à C_{opt} qui sera déterminée dans le cadre de cette étude, le Na_3PO_4 à $C_{opt} = 7.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et le K_2HPO_4 à $C_{opt} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Les concentrations optimales utilisées pour les deux composés à base du phosphate ont été déterminée par (Sail 2013). Ensuite, les ions chlorures sous forme du chlorure de sodium (NaCl) ont été ajoutés progressivement en plusieurs étapes avec un dosage de 0,01 mol/l par étape. Ces dosages ont été convertis en rapport représentant la concentration en ions activant $[\text{Cl}^-]$ par rapport à celle en ions passivant $[\text{OH}^-]$ contenus dans la solution d'étude, soit $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Ce rapport est considéré, comme étant la forme la plus appropriée pour exprimer la concentration critique en ions chlorures.

Au cours de ce processus, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) obtenue par l'essai de polarisation linéaire, ainsi que la densité du courant de corrosion (I_{corr}) déterminée par des mesures d'impédance électrochimique (EIS), ont été régulièrement contrôlés. Les potentiels de corrosion (E_{corr}) rapportés dans cette étude étaient des valeurs

mesurées toujours par rapport à l'électrode de calomel saturée (ECS). Les mesures de la polarisation linéaire (RPL) consistent à balayer le potentiel de corrosion entre -20 mV et +20 mV par rapport à l'OCP, avec une vitesse de balayage de 0,167 mV/s. La résistance de polarisation (R_p) dans ce cas, est prise égale à la pente de la courbe de polarisation. En outre, les mesures (EIS) ont été effectuées à des potentiels de corrosion, sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz, avec une perturbation d'amplitude de 10 mV.

III.4. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le béton

III.4.1. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton

Dans cette partie expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'incorporation des trois (03) inhibiteurs de corrosion testés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) à raison de leurs concentrations optimales, sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. De ce fait, des éprouvettes cylindriques de (11×22) cm² en béton (sans armature) ont été préparées (selon la composition présentée en sous-section III.2.3.2. du présent chapitre), pour la réalisation d'une campagne d'essais de caractérisation du béton, dont le détail est illustré dans le tableau III-7 :

Tableau III-7 : Programme expérimental: essais réalisés et nombre d'éprouvettes préparées

		Béton Réf. (B1)	Béton Réf. +DMEA (B2)	Béton Réf. + Na_3PO_4 (B3)	Béton Réf. + K_2HPO_4 (B4)
Copt. Inhib. (mol/l)		0,00	C_{opt}	$7,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$
Paramètres mesurés	Durée de cure (j)	Nombre d'éprouvettes (11*22) cm²			
Affaissement (cm)	0.0	/	/	/	/
Mv_{app} (kg/m ³)	0.0	/	/	/	/
Résistance à la compression (Mpa)	7	03	03	03	03
	28	03	03	03	03
	180	03	03	03	03
Porosité accessible à l'eau (%)	180	01	01	01	01
D_{eff} (m ² /s)	180	01	01	01	01
Isotherme d'interaction	180	01	01	01	01
Nbre total d'éprouvettes		12	12	12	12

Les essais et protocoles expérimentaux utilisés dans cette partie sont détaillés dans les sous-sections suivantes.

III.4.1.1. Caractérisation à l'état frais

Les essais de caractérisation du béton à l'état frais ont été réalisés juste après la vidange du malaxeur, tels que l'essai d'affaissement au cône d'Abrams (essai de maniabilité) selon la norme (NF P 18-439), ainsi que la détermination de la masse volumique apparente du béton frais suivant la norme (NF P 18-440).

Le principe de l'essai de maniabilité est de constater l'affaissement d'un cône du béton sous l'effet de son propre poids. Plus cet affaissement est grand, plus le béton est fluide.

La détermination de la masse volumique apparente à l'état frais consiste à remplir puis peser, un récipient rigide et étanche de volume connu, avec du béton frais. Cet essai permet d'avoir une idée sur la compacité du béton à l'état frais. Plus la masse du béton dans le moule est grande, plus le béton est plus compact.

III.4.1.2. Caractérisation à l'état durci

Pour la caractérisation des bétons étudiés à l'état durci, les essais suivants ont été effectués :

i. Résistance à la compression

Les essais de résistance à la compression ont été menés selon les prescriptions de la norme (NF EN 12390-3). Les mesures ont été prises à 7, 28 et 180 jours, après une cure humide.

Pour chaque composition et échéance, trois (03) éprouvettes de (11x22) cm² ont été testées. La mise en charge a été faite à l'aide d'une presse hydraulique de 3000 kN.

ii. Porosité accessible à l'eau

Le principe de cet essai consiste à déterminer le volume des pores en mesurant le poids d'eau que l'on fait pénétrer dans un échantillon du béton de volume connu, en le saturant sous vide. Parmi les méthodes les plus usitées pour la détermination de la porosité accessible à l'eau, celle de la pesée hydrostatique. C'est une technique simple et pratique à utiliser pour une large variété de matériaux. Les mesures de la porosité accessible à l'eau de nos bétons ont été réalisées suivant le protocole expérimental décrit par la norme (AFPC-AFREM 1997), modifié par (Ben Fradj 2009). Le détail de ce protocole est présenté en "Annexe A".

La valeur, en pourcentage, de la porosité accessible à l'eau est donnée par la relation suivante:

$$p(\%) = \frac{(M_{air} - M_{sec})}{(M_{air} - M_{eau})} * 100 \quad (III-6)$$

où, p : est la porosité accessible à l'eau de l'éprouvette en %, M_{air} : la masse en grammes, de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'air, M_{eau} : la masse en grammes, de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'eau, et M_{sec} : est la masse en grammes, de l'éprouvette sèche pesée dans l'air.

iii. Essai de migration en régime permanent (D_{eff})

Le coefficient de diffusion (D_{eff}) des bétons testés a été mesuré en régime permanent conformément au mode opératoire recommandé par GranDuBé, AFGC-RGCU - Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées de Paris, "Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire", (GranDuBé 2007). Pour ces mesures, nous avons utilisé la cellule de migration montée à notre laboratoire (figure III.9). C'est une cellule similaire à celle qui a été réalisée au laboratoire "GeM" de l'IUT Saint Nazaire - Université de Nantes, légèrement modifiée par rapport à celle réalisée par le laboratoire central de l'école nationale des Ponts et Chaussées de Paris. En fait, le principe est le même, sauf que les deux compartiments de la cellule ont un volume un peu plus grand.



Figure III.9 : Cellule de Migration (Laboratoire de l'université de Tlemcen)

Le protocole expérimental suivi pour cet essai est décrit en détail en "Annexe B".

iv. Isotherme d'interaction chimique

Cet essai a été mené selon le protocole expérimental proposé par Tang et Nilsson (Tang et coll. 1993). Le principe de l'essai consiste en l'immersion d'un échantillon du béton en poudre, dont la granulométrie est comprise entre 0,25 et 2 mm, dans une solution de concentration initiale en chlorures connue, jusqu'à obtention de l'équilibre (lors la variation de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion devient nulle). La quantité de chlorures fixés est alors déduite de la diminution de la concentration en chlorures de la solution d'immersion (figure III.10). Le protocole expérimental de cet essai est bien détaillé en "Annexe C".

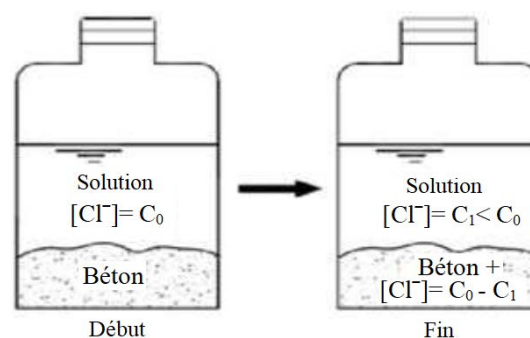


Figure III.10 : Principe de l'essai d'isotherme d'interaction

III.4.2. Étude de l'amorçage de la corrosion d'acier dans le béton

Le dispositif expérimental mis en place pour cette partie d'étude a été inspiré des travaux de (Vincent 2009) et (Paradis 2009). Ce dispositif présente certains avantages, il sera détaillé ci-après.

III.4.2.1. Fabrication des corps d'épreuve

Des barres d'acier (XC38) de $\varnothing 8$ mm et 180 mm de longueur, ont été brossées à l'aide d'une brosse au fils d'acier, puis nettoyées à l'acétone (figure III.11) pour être utilisées comme armatures dans les éprouvettes du béton. La préparation des barres avait pour but d'uniformiser les surfaces d'acier à l'étude en enlevant toute trace de corrosion et de saleté.

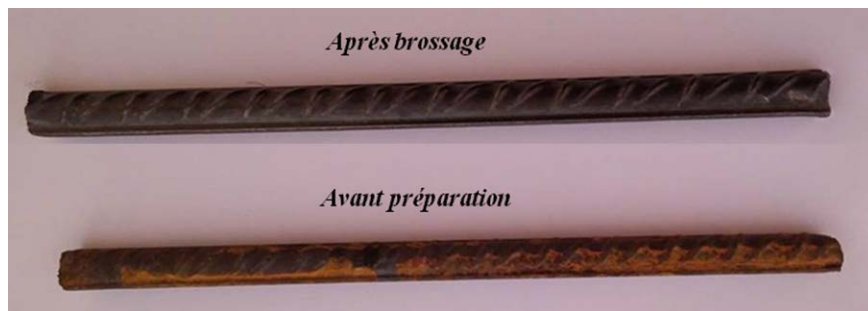


Figure III.11 : Préparation de surface des armatures

La connexion électrique est assurée par un fil de cuivre soudé sur l'une des deux extrémités de la barre. Les deux extrémités ont été ensuite recouvertes de résine époxy afin de circonscrire la corrosion à la partie enrobée du béton seulement. La partie exposée de l'armature est de 110 mm de longueur (figure III.12).

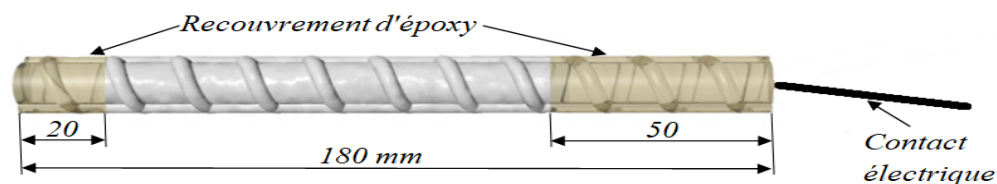


Figure III.12 : Caractéristiques des barres d'acier pour l'essai de corrosion dans le béton

Les bétons formulés sans et avec l'incorporation des trois inhibiteurs de corrosion testés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) à des concentrations optimales, ont été coulés dans des moules en PVC ayant les dimensions : 11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur. Ces moules ont été percés de deux trous afin de permettre d'y passer les barres d'armature. Le diamètre des trous devait être de 10 mm, dont la position est inscrite sur la figure III.13.

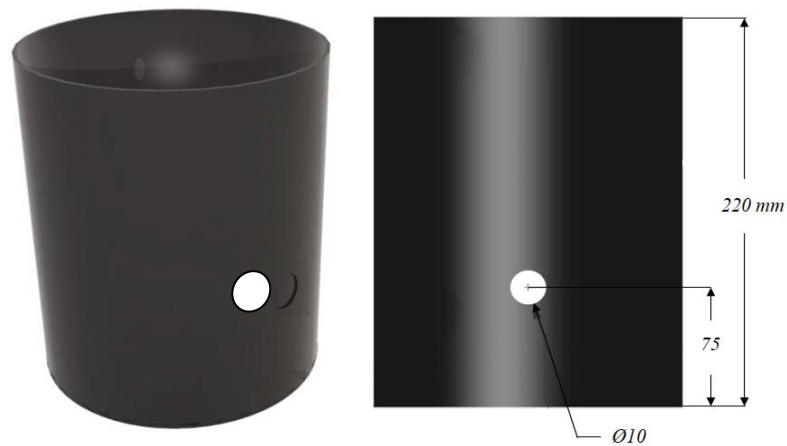


Figure III.13 : Moule pour éprouvettes en béton armé (essai de corrosion)

Les barres d'acier ont été insérées dans les moules en PVC et de la colle silicone a été appliquée du côté extérieur du joint des barres et du moule afin d'éviter les fuites de laitance. Il est préférable que la confection des éprouvettes soit prévue le même jour que la dernière étape de préparation de barres. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'entreposer les barres nettoyées dans un endroit sec et exempt de saletés afin de limiter la dégradation de la surface nettoyée (préparée).

Après 24 heures du coulage, les éprouvettes ont été démoulées, ensuite conservées dans l'eau jusqu'au début des essais. La durée de cure de ces éprouvettes était de six (06) mois; cette longue durée a été prévue afin de limiter les perturbations dues à la poursuite de l'hydratation du ciment. Certes cette dernière change la microstructure du béton mais généralement pas au-delà de 180 jours. Ensuite, ces éprouvettes ont été sciées de la partie supérieure, afin de laisser un recouvrement de 20 mm \pm 2 mm à la barre d'armature. Ce recouvrement de faible épaisseur (20 mm) a été choisi de façon à minimiser le délai requis pour initier la corrosion sans pour autant avoir recours à des méthodes accélérées qui présentent certaines limites. Ainsi, le fait d'avoir conçu un moule plus haut que nécessaire et d'avoir coupé le béton en surplus a permis d'enlever la partie la plus poreuse de la surface finie. Ce phénomène, est appelé effet de peau, il est généralement dû au ressuage du mélange du béton.

Après le sciage, un réservoir servant à contenir la solution saline (eau distillée + 0,5 mol/l de NaCl) a été collé sur le dessus de l'éprouvette à l'aide de silicone. Ce réservoir a été fait d'un tuyau en PVC de Ø100 coupé à 100 mm de hauteur. Subséquemment, les éprouvettes ont été recouvertes de résine époxy sur leurs pourtours, seul l'intérieur du bassin n'a pas été recouvert d'époxy. Ce recouvrement de résine a pour but d'assurer une pénétration unidirectionnelle des ions chlorures.

La configuration des éprouvettes utilisées dans le cadre de cette partie expérimentale est représentée sur la figure III.14.

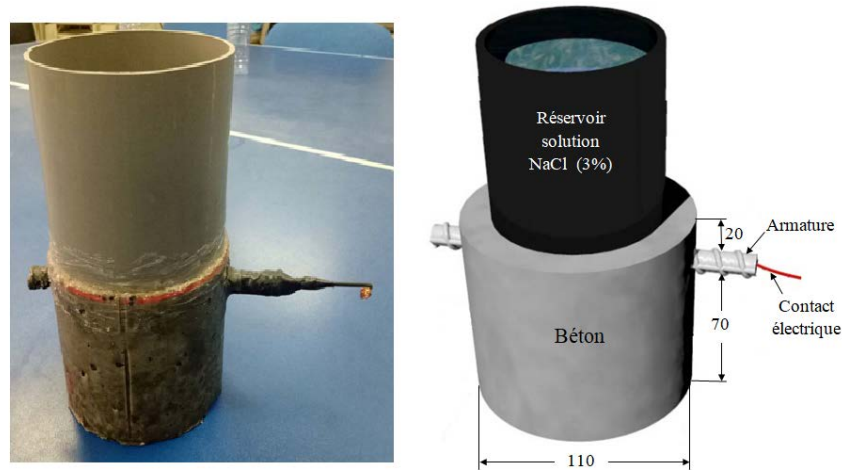


Figure III.14 : Montage des éprouvettes pour l'étude de l'amorçage de la corrosion

Un total de douze (12) éprouvettes du béton armé ont été confectionnées pour les essais d'amorçage de la corrosion, soit trois (03) éprouvettes pour chaque type du béton. Le détail, ainsi, la nomenclature des éprouvettes fabriquées sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III.8 : Nomenclature des éprouvettes en béton armé

Type du béton	Béton de référence (Réf.) (B1)			Béton Réf. + DMEA (B2)			Béton Réf. + Na ₃ PO ₄ (B3)			Béton Réf. + K ₂ HPO ₄ (B4)		
Copt. Inhib. (mol/l)	0,00			C _{opt}			7,5*10 ⁻³			2,5*10 ⁻³		
Nbre d'éprouvettes	03			03			03			03		
Nomenclature	B1-1	B1-2	B1-3	B2-1	B2-2	B2-3	B3-1	B3-2	B3-3	B4-1	B4-2	B4-3

Les éprouvettes en béton armé ont été nommées de la façon suivante : un "B" suivi d'un numéro représentant le type du béton utilisé (sans ou avec l'addition de l'un des inhibiteurs de corrosion testés), et du numéro d'éprouvette pour chaque béton étudié, allant de 1 à 3. Par exemple, "B1-2": représente l'éprouvette n°2, confectionnée à partir du béton de référence (sans inhibiteur). De même "B2-3": représente l'éprouvettes n°3, confectionnée à partir du béton de référence contenant le DMEA.

III.4.2.2. Procédure expérimentale, détermination de la C_{crit} dans le béton

L'étude de l'évaluation de la concentration critique (C_{crit}) en ions chlorures requise pour initier la corrosion de l'acier dans le béton a été réalisée par deux (02) techniques électrochimiques : les mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}) selon la norme (ASTM C 876 1991), et les mesures de la résistance de polarisation selon la norme (ASTM G5 1999). L'ensemble de ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat de marque "Voltalab80, modèle PGZ402", piloté par le logiciel "Voltmaster4". Le montage ainsi que les paramètres de calcul pour cette partie expérimentale sont expliqués dans les paragraphes suivants.

i. Mesures du potentiel de corrosion

Les mesures du potentiel de corrosion ont été faites en mesurant la différence du potentiel de corrosion entre la barre d'armature (électrode de travail, WE) et l'électrode de référence (RE) en calomel saturée (ECS), placée dans le réservoir (figures III.15). Les résultats du potentiel de corrosion obtenus ont été exprimés en mV vs. ECS.

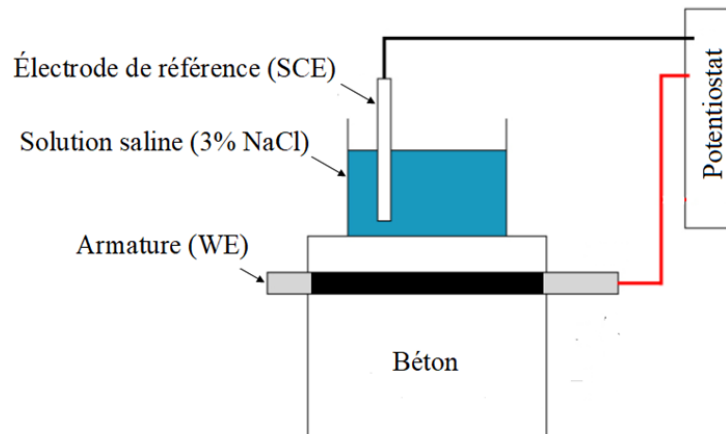


Figure III.15 : Montage expérimental pour les mesures du potentiel de corrosion

ii. Mesures de la résistance de polarisation linéaire

Les mesures de la résistance de polarisation linéaire ont été réalisées en utilisant la même connexion optée pour les mesures du potentiel de corrosion; sur laquelle, il a fallu ajouter une contre-électrode (CE), constituée d'une grille en titane, afin d'assurer le retour du courant. La polarisation linéaire a été faite en balayant le potentiel et en mesurant le courant (mesure potentiodynamique). La norme (ASTM G5 1999) néglige la résistance du béton d'enrobage. Ainsi, la résistance de polarisation est prise égale à la résistance apparente. Cette procédure consiste à balayer le potentiel entre -20 mV et 20 mV par rapport à l'OCP, avec une vitesse de balayage de 0.167 mV/s. La figure III.16 représente le montage expérimental pour cette mesure.

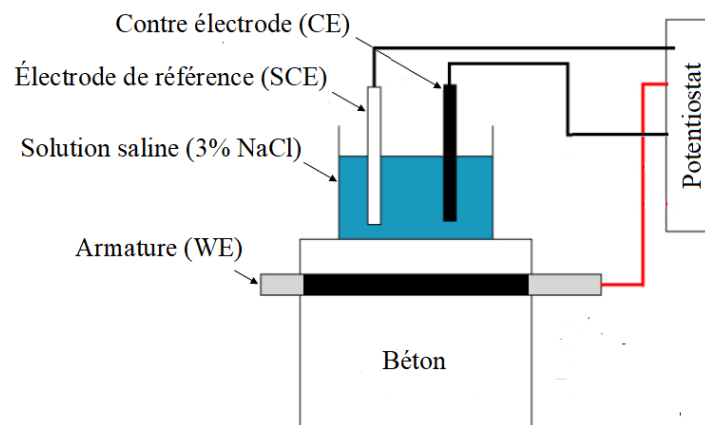


Figure III.16 : Montage expérimental pour les mesures de la résistance de polarisation

Le calcul de la résistance de polarisation (R_p) devait être fait à partir des résultats compris entre -10 mV et 10 mV par rapport à l'OCP. Les résultats obtenus ont été exprimés en $k\Omega \cdot cm^2$.

III.4.2.3. Détermination de la (C_{crit}) en chlorures

Une fois l'amorçage de la corrosion est détecté, le temps d'initiation à la corrosion est déterminé, nous avons procédé à la détermination de la concentration en chlorures à l'interface acier/béton. Cette concentration en chlorures est considérée comme la concentration critique (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier d'armature dans le béton.

Pour ce faire, le réservoir placé au-dessus de l'éprouvette du béton armé a été détaché, et des échantillons en poudre de l'interface acier/béton ont été récupérés par grignotage à sec juste après la fin d'essai, afin d'éviter le transfert des chlorures par l'évaporation d'eau. Le grignotage a été réalisé à l'aide d'une perceuse munie d'une mèche à béton, après sciage à sec de la partie d'enrobage moyennant une tronçonneuse à béton (figure III.17).

Par suite, cette poudre a été analysée pour déterminer la concentration en chlorures par masse du ciment selon la procédure proposée par (GranDuBé 2007), (cf. Annexes D. et E.).

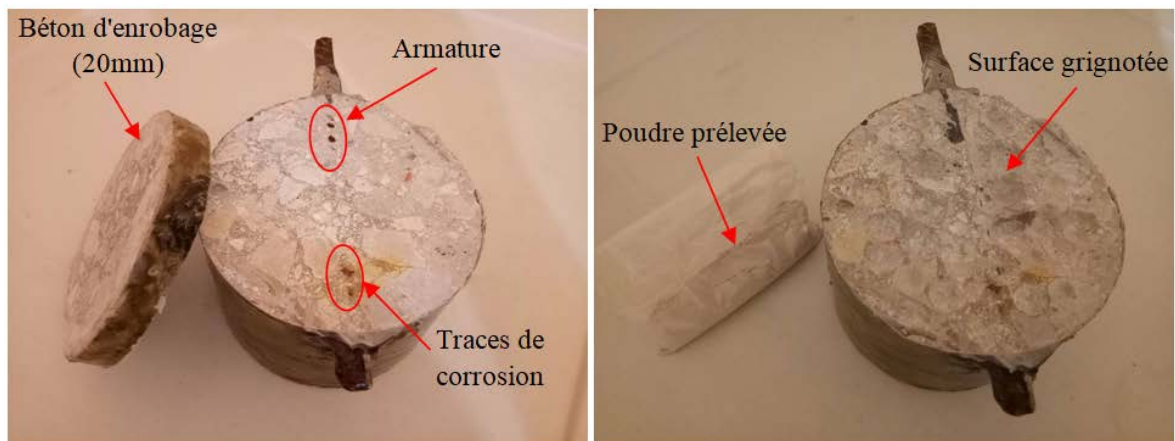


Figure III.17 : Grignotage du béton

III.4.3. Étude de la migration du DMEA à travers le béton

Vu les déclarations controversées, rapportées par différents chercheurs à propos de l'efficacité des composés à base d'AMA utilisés comme inhibiteurs migrateurs pour le béton contaminé par les ions chlorures, nous avons décidé de mener une étude sur la pénétrabilité du DMEA à travers le béton. Le protocole expérimental utilisé pour cette étude est détaillé dans la partie qui suit.

III.4.3.1. Préparation des corps d'épreuve

i. Électrode de travail

Pour cette partie expérimentale, nous avons utilisé une électrode de travail de même type que celle utilisée pour les essais de détermination de la (C_{crit}) en solution simulant la solution des pores du béton. Cette électrode est représentée dans la figure III.8. Avant chaque essai, la surface active de cette électrode a subi de même traitement décrit au paragraphe III.3.2.1.

ii. Fabrication des échantillons du béton

Les éprouvettes cylindriques du béton de ($\varnothing=11$ cm, $h = 22$ cm) ont été sciées en tranches de $2 \pm 0,2$ cm d'épaisseur (cette épaisseur du béton a été adoptée de façon à minimiser le temps de migration de l'inhibiteur afin de diminuer la durée d'essai); leurs faces circulaires ont été rectifiées pour assurer la planéité des surfaces (figure III.18). Ensuite, ces éprouvettes ont été entourées d'un anneau de résine époxy sur leurs pourtours, seul les deux faces circulaires n'ont pas été recouvert. Ce recouvrement a pour but d'assurer une pénétration unidirectionnelle du DMEA.

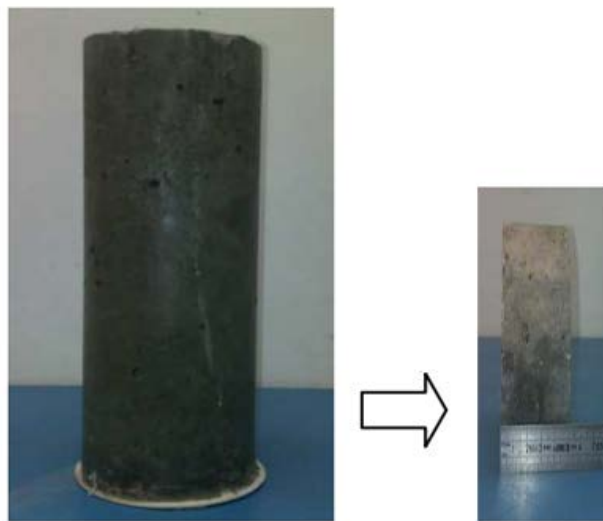


Figure III.18 : Échantillon pour l'essai de migration du DMEA

III.4.3.2. Procédure expérimentale, migration du DMEA

Pour cette partie expérimentale, nous avons utilisé une cellule que nous avons montée au niveau de notre laboratoire (figure III.19), en s'inspirant de celles réalisées par (Jamil *et coll.* 2005) et (Vedalakshmi *et coll.* 2009). C'est une cellule similaire à celle qui a été utilisée pour l'essai de migration des chlorures en régime stationnaire. En fait, le principe est le même sauf que, c'est la diffusion naturelle du DMEA qui a été mesurée dans ce cas, suite à l'application d'un gradient de concentration (aucune accélération de pénétration n'a été utilisée).

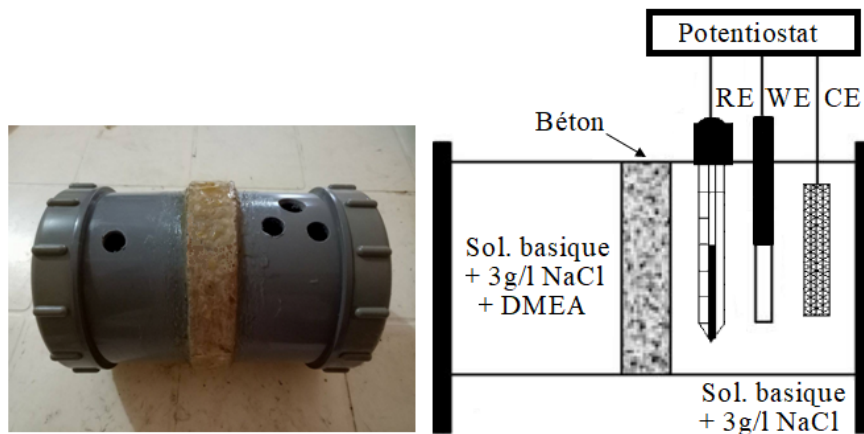


Figure III.19 : Cellule et montage utilisés pour l'étude de la pénétration du DMEA au sein du béton
(Laboratoire de l'université de Tlemcen)

L'échantillon du béton a été placé entre les deux compartiments de la cellule (figure III.19). Sur ses deux faces (amont et aval), cet échantillon est en contact avec la solution alcaline (constituée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, 0,4 g/l de NaOH, 0,56 g/l de KOH, 0,27 g/l de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de NaCl à 3 g/l. Cette solution basique a été choisie pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton, afin de limiter les effets de lixiviation. Ainsi une concentration de 3 g/l de NaCl a été ajoutée de telle manière qu'elle soit proche de la concentration critique requise pour l'amorçage de la corrosion, afin de rendre facile la détection de l'inhibition en utilisant les essais électrochimiques. Le compartiment amont contient en plus, le DMEA à raison de 0,5 et 1,0 mol/l. Ces deux concentrations ont été utilisées par plusieurs auteurs dans le cadre de l'étude de la pénétration des composés à base d'aminoalcools, afin d'assurer un gradient de concentration suffisant permettant la diffusion des molécules du composé testé (Jamil *et coll.* 2005, Shi *et coll.* 2017).

Pour la détection de la pénétration des molécules du DMEA à travers de béton, un montage conventionnel à trois électrodes a été placé dans le compartiment aval de la cellule (figure III.19). Les échantillons en acier (électrodes de travail) ont été préalablement immergés dans une solution alcaline (sans chlorures) pendant plusieurs jours afin d'assurer la formation de la couche passive sur leurs surfaces, dans le but de simuler les conditions réelles de l'acier dans le béton (Poursaee *et coll.* 2007). Une électrode au calomel saturée (ECS) et une grille en titane ont été utilisées comme électrodes de référence et auxiliaire, respectivement. Au cours de l'essai, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (I_{corr}) déterminée par des mesures de polarisation linéaire, ont été régulièrement mesurés. Les potentiels de corrosion (E_{corr}) rapportés dans cette étude étaient des valeurs mesurées toujours par rapport à l'électrode de calomel saturée (ECS). Les mesures de polarisation linéaire consistent à balayer le potentiel de corrosion entre -20 mV et +20 mV par rapport à l'OCP, avec une vitesse de balayage de 0.167 mV/s. La résistance de polarisation (R_p) dans ce cas, est prise égale à la pente de la courbe de polarisation.

Les mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que celles du courant de corrosion (I_{corr}) ont été suivies à différentes échéances : à $t = 3$ puis, 7, 15, 75 et 90 jours. On rappelle que l'effet de deux (02) concentrations en DMEA a été étudié (0.5 et 1 mol/l), ainsi que, deux essais à blanc (sans l'addition du DMEA en compartiment amont) ont été suivis.

III.5. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les différents matériaux et protocoles expérimentaux utilisés pour mener à bien notre étude.

Deux milieux d'étude ont été proposés dans le cadre de ce travail expérimental, une solution alcaline chlorée simulant la solution interstitielle du béton contaminé par les chlorures; ainsi, des échantillons en béton ou en béton armé afin de mieux se rapprocher des conditions réelles des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

Des mesures gravimétriques associées à des essais électrochimiques (mesures du potentiel de corrosion, courbes de polarisation potentiodynamique, mesure de la résistance de polarisation linéaire et mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimiques "EIS"), ont été utilisés. Le protocole expérimental proposé permettra d'une part, le suivi de l'amorçage de la corrosion et la détermination de la concentration critique en chlorures (C_{crit}), et d'autre part, l'étude de l'efficacité des trois composés testés comme inhibiteurs de corrosion dans la présente étude (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4). De plus, des essais de caractérisation du béton ont été présentés, ces essais permettront l'évaluation de l'impact de ces trois composés sur les performances du béton.

Les différents résultats et comportements électrochimiques des systèmes étudiés en solution simulant le béton, ainsi que dans le béton lui-même, seront présentés et discutés respectivement dans les chapitres IV et V.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA
CORROSION EN MILEIU SIMULANT
LE BÉTON

CHAPITRE IV.**ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILEIU
SIMULANT LE BÉTON****RÉSULTATS ET DISCUSSION****SOMMAIRE**

IV.1. Introduction	93
IV.2. Étude de l'efficacité inhibitrice du DMEA	94
IV.2.1. Mesures gravimétriques	94
IV.2.1.1. Effets de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion	94
IV.2.1.2. Évolution du pH dans la solution d'étude	97
IV.2.1.3. Effets de la Température	97
IV.2.1.4. Isotherme d'interaction	102
IV.2.2. Mesures électrochimiques	104
IV.2.2.1. Polarisation potentiodynamique	104
IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	106
IV.2.3. Comparaison des résultats obtenus	111
IV.3. Étude de l'amorçage de la corrosion et effet des inhibiteurs testés	112
IV.3.1. Détermination de la (Ccrit) et effet du DMEA	112
IV.3.2. Effet des inhibiteurs de corrosion à base de phosphate sur la (Ccrit)	118
IV.3.3. Récapitulation des résultats	120
IV.3.4. Prédiction de la durabilité d'une structure en béton armé, exemple	121
IV.4. Conclusion	124

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILEIU SIMULANT LE BÉTON RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Bien que l'utilisation des composés à base d'alkanolamine (AMA) comme inhibiteurs de corrosion dans le domaine de la construction en béton armé est actuellement très fréquente, les résultats rapportés à propos de l'efficacité inhibitrice de ces composés sont souvent contradictoires et plusieurs questions restent sans réponses. D'autre part, la valeur de la concentration critique en ions chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier représente un paramètre primordial pour la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé exposées aux chlorures, de plus, son augmentation permet l'amélioration de la durabilité de ces structures. Toutefois, cette quantité (C_{crit}) reste largement discutée jusqu'à l'heure actuelle, ainsi, il existe malheureusement bien peu de données à propos des techniques permettant son augmentation.

L'objectif de ce chapitre a été focalisé sur le processus d'amorçage et d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone induite par les chlorures, dans une solution alcaline simulant la solution interstitielle des pores du béton. Une démarche expérimentale a été proposée de manière, d'une part à approfondir les connaissances sur le comportement du N,N'-Diméthylaminoéthanol "DMEA", un composé organique appartenant au groupe d'alkanolamine (AMA), utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier de construction. L'efficacité inhibitrice de ce composé, sa concentration optimale, ainsi que le mécanisme d'action par lequel il conduit à une meilleure protection de l'acier au carbone contre la corrosion induite par les chlorures, à différentes températures, ont été étudiés et discutés. D'une autre part, ce chapitre vise à suivre le processus d'amorçage de la corrosion d'acier au carbone en présence d'ions chlorures, en vue de déterminer la valeur de la (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion. L'effet de l'incorporation du DMEA et deux autres composés à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur la valeur de (C_{crit}), a été également évalué, pour une éventuelle amélioration de la durabilité du béton armé face à l'environnement marin.

IV.2. Étude de l'efficacité inhibitrice du DMEA

IV.2.1. Mesures gravimétriques

IV.2.1.1. Effets de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion

L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la variation de concentration en DMEA, a été étudiée par des mesures gravimétriques. La figure IV.1 représente les résultats obtenus pour les pièces d'acier au carbone immergées dans la solution d'essai pendant 360 heures, à 25°C.

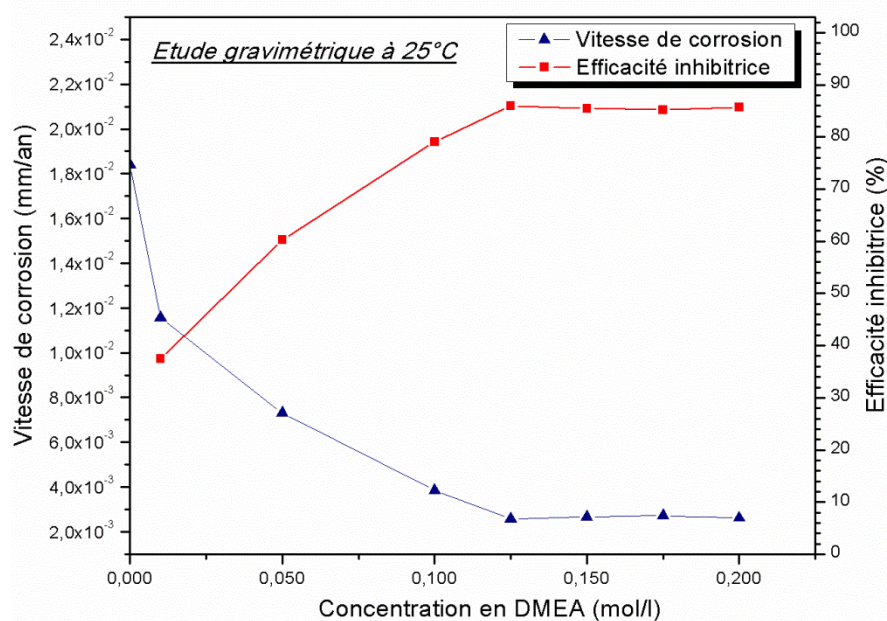


Figure IV.1 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la variation de concentration du DMEA

On peut clairement constater à partir de cette figure (figure IV.1) que la vitesse de corrosion diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente à mesure que la concentration en DMEA augmente jusqu'à 0,125 mol/l. Cette concentration en inhibiteur a permis de passer d'un niveau de corrosion élevé (0,018 mm/an) à un niveau de corrosion faible (0,002 mm/an), selon la classification proposée par (RILEM TC 154-EMC 2004), présentée par le tableau II-3 du chapitre II. D'après (Ryu *et coll.* 2016), ce comportement peut être attribué à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur testé sur la surface métallique, afin de maintenir l'interface métal/solution dans un état passif. Il est couramment considéré que l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal/solution constitue la première étape du mécanisme d'inhibition dans les milieux agressifs (Merah *et coll.* 2017). Ainsi, pour des concentrations supérieures à 0,125 mol/l en DMEA, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice deviennent plus ou moins constantes. Cela pourrait signifier que la valeur de 0,125 mol/l est approximativement la concentration optimale en inhibiteur requise pour assurer un rendement maximal du

DMEA. De plus, l'augmentation de la concentration en DMEA au-delà de cette valeur (0,125 mol/l), n'a pas montré de protection supplémentaire significative de l'acier. Ce comportement pourrait être attribué à une adsorption compétitive entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique, qui était déjà totalement recouverte d'une couche initiale de molécules inhibitrices à partir d'une première concentration en inhibiteur (Valcarce *et coll.* 2008, Shivakumar *et coll.* 2013). L'efficacité inhibitrice maximale enregistrée est de 85%, obtenue dans la solution d'étude contenant 0,125 mol/l en DMEA.

L'effet de la durée d'immersion sur l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice du DMEA, a été également étudié en utilisant des mesures gravimétriques. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.2 et IV.3.

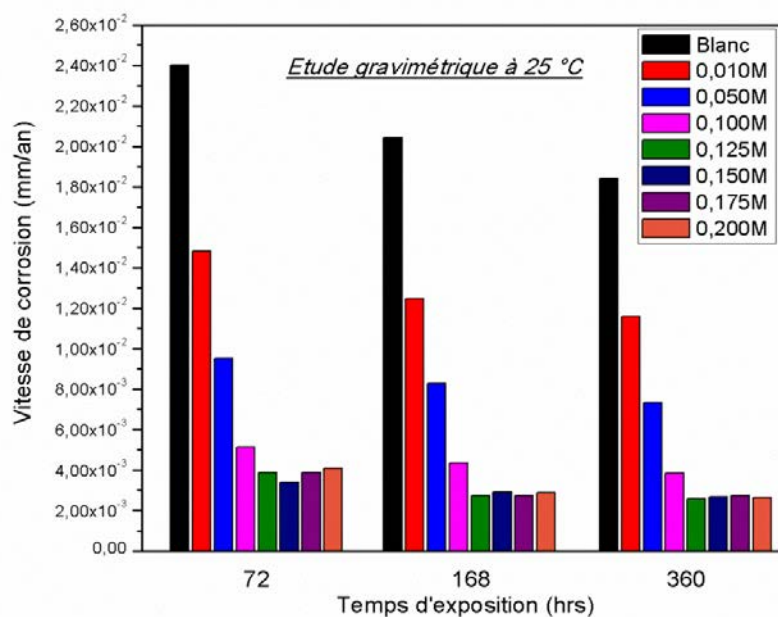


Figure IV.2 : Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion, en absence et en présence de différentes concentrations en DMEA

A partir de la figure IV.2, on peut noter que dans les solutions d'étude, sans ou en présence de faibles concentrations en DMEA, les valeurs des vitesses de corrosion mesurées sont relativement plus élevées; et diminuent légèrement lorsque le temps d'immersion augmente de 72 à 360 heures. Ceci est probablement dû au blocage partiel de la surface d'acier exposée à la corrosion au cours du temps, par certaines précipitations de produits de corrosion, principalement des oxydes. Ces précipitations diminuent la surface de l'acier en contact direct avec les ions chlorures (Rehan 2003). De plus, une faible concentration en DMEA n'est pas suffisante pour recouvrir la surface de l'acier, afin de maintenir l'interface métal/solution dans un état passif. En revanche, pour des concentrations en DMEA supérieures ou égales à 0,1 mol/l, les vitesses de corrosion mesurées sont plus faibles, et l'augmentation du temps d'immersion, n'a pas entraîné de changement significatif. Cela suggère qu'à partir d'une

concentration de 0,1 mol/l, le DMEA est fortement adsorbé et reste plus stable sur la surface métallique.

D'autre part, on constate clairement à partir de la figure IV.3 que l'efficacité inhibitrice reste plus ou moins constante au cours du temps, pour l'ensemble des concentrations en DMEA. Ceci indique que la durée de 72 heures (3 jours) est suffisante pour l'adsorption des molécules inhibitrices, afin d'obtenir un rendement maximal du DMEA.

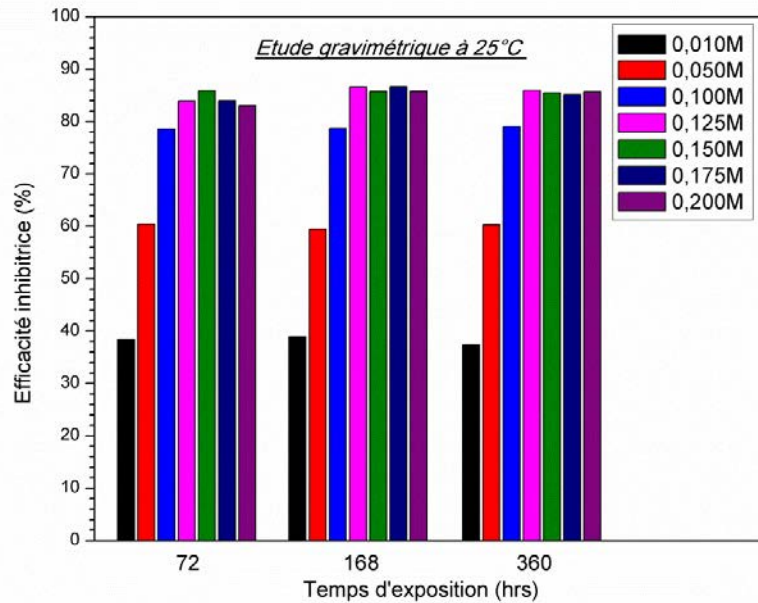


Figure IV.3 : Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion, en absence et en présence de différentes concentrations en DMEA

Ainsi, dans le but de confirmer l'efficacité inhibitrice du DMEA à long terme, l'état de surface des deux échantillons en acier au carbone a été suivi pendant 14 mois d'immersion dans la solution d'étude (solution alcaline contenant 0,5 mol/l de NaCl), sans et avec l'addition du DMEA à raison de 0,125mol/l. (valeur considérée comme concentration optimale en DMEA), (figure IV.4).

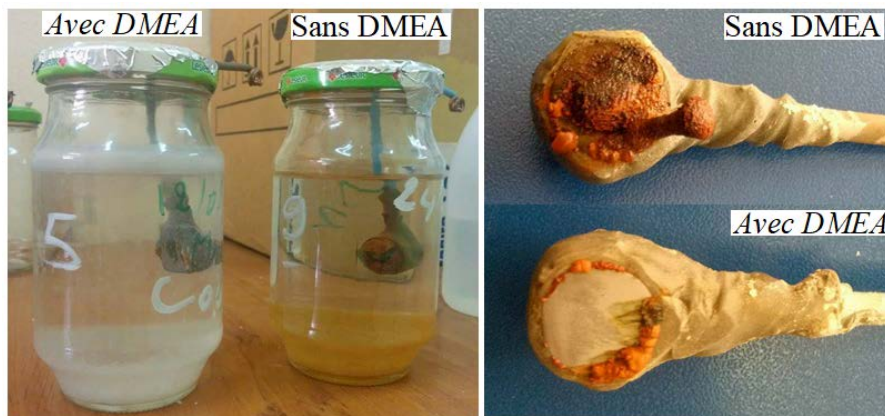


Figure IV.4 : État de corrosion sur la surface de l'acier, après 14 mois d'immersion dans la solution d'étude, sans et avec la présence de 0,125 mol/l en DMEA

On peut clairement apercevoir à partir de la figure IV.4 (photo) que la surface de l'échantillon immergé dans la solution corrosive sans DMEA, est en corrosion libre. Cette pièce a été corrodée de façon concluante. Par contre, juste quelques traces de corrosion ont été observées au pourtour de la pièce immergée dans la solution d'étude contenant 0,125 mol/l du DMEA. Ces traces de corrosion pourraient être attribuées à la présence de certaines précipitations des ions chlorures à l'interface acier/résine (pourtour de la pièce) qui sont dues aux défauts de l'adhérence (acier/résine) à cet endroit. Le volume des produits de corrosion constaté sur la surface de la pièce immergée dans la solution d'étude sans DMEA, est estimé approximativement à six fois plus par rapport à celui constaté sur la pièce immergée dans la solution d'étude contenant le DMEA. En conséquence, on peut conclure que l'addition d'une concentration de 0,125mol/l en DMEA, assure une protection stable et durable contre la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution simulant la solution interstitielle du béton fortement contaminé par les ions chlorures (0,5mol/l en NaCl).

IV.2.1.2. Évolution du pH dans la solution d'étude

L'évolution du pH de la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à t_{initial} et après 360 heures d'immersion (fin d'essai) a été également suivie à l'aide d'un pH mètre. Les valeurs du pH mesurées après calibrage de l'appareil, sont consignées dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 : Évolution du pH de la solution d'étude en fonction de la variation des concentrations en DMEA à t_{initial} et à $t_{360\text{hrs}}$

[DMEA] (mol/l)	0.000	0.010	0.050	0.100	0.125	0.150	0.175	0.200
pH à t_{initial}	12.75	12.77	12.79	12.76	12.78	12.80	12.81	12.80
pH à $t_{360\text{hrs}}$	12.52	12.65	12.65	12.68	12.75	12.79	12.78	12.79

Au vu du tableau IV.1, une légère augmentation du pH en fonction de l'accroissement de la concentration du DMEA est constatée. Cela est dû essentiellement à la nature basique de l'inhibiteur étudié. Ainsi, on peut distinguer à partir de ce tableau (IV.1) que le pH de l'ensemble des solutions a légèrement diminué à la fin d'essai (à $t_{360\text{hrs}}$) par rapport au pH à t_{initial} . Cette diminution peut être attribuée à la présence de produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale (Sail 2013). En outre, la diminution du pH à la fin d'essai est moins significative dans les solutions d'essai contenant une concentration de 0,125 mol/l ou plus en DMEA. Cela qui confirme l'efficacité inhibitrice de ce composé à des concentrations supérieures ou égales 0,125 mol/l.

IV.2.1.3. Effets de la Température

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du DMEA a été testée par des mesures gravimétriques dans un intervalle, allant de 25°C jusqu'à 55°C. Les valeurs des

vitesse de corrosion (V_{corr}) et les efficacités inhibitrices correspondantes (EI%) obtenues à différentes températures, sont représentées respectivement sur les figures IV.5 et IV.6.

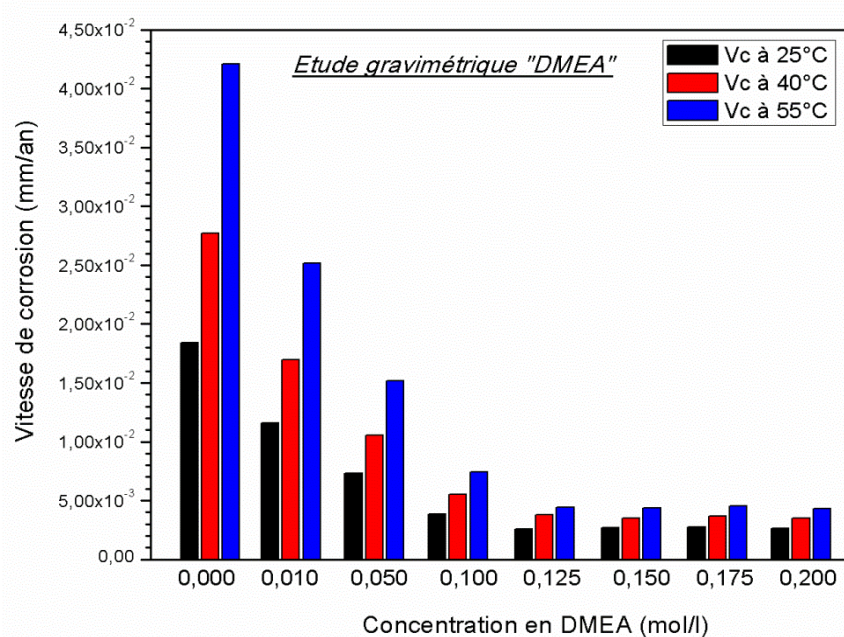


Figure IV.5 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier, en absence et en présence de différentes concentrations en DMEA

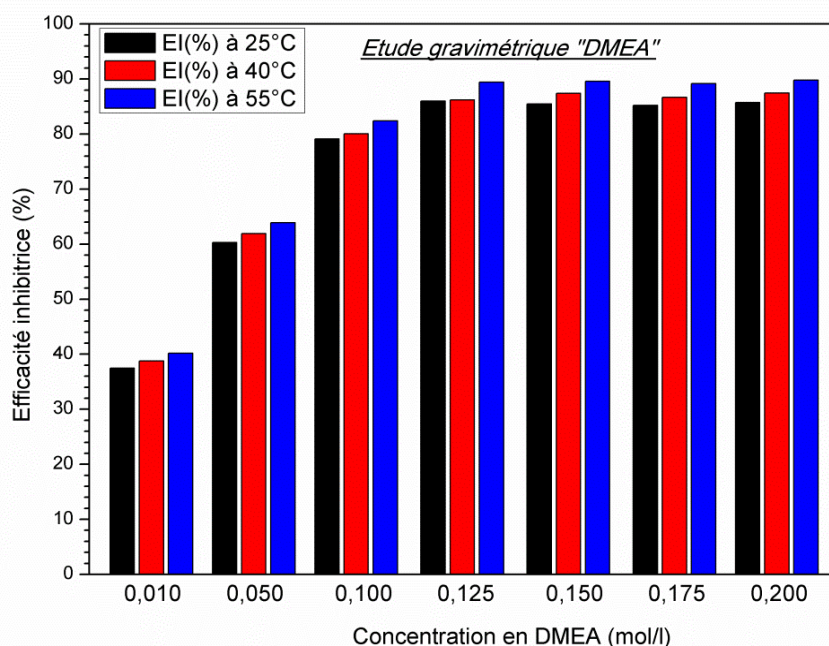


Figure IV.6 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice du DMEA

Il ressort clairement de la figure IV-5 que la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier au carbone augmente avec l'augmentation de la température dans les solutions sans et avec la présence de l'inhibiteur. Cette augmentation est plus significative dans la solution d'étude, sans ou en présence de faibles concentrations en DMEA. Ainsi, la vitesse de corrosion mesurée devient

plus ou moins constante pour les concentrations en inhibiteur supérieures à 0,1 mol/l. Ces résultats confirment que, pour des concentrations en inhibiteur supérieures à 0,1 mol/l, le DMEA protège efficacement l'acier au carbone contre la corrosion, dans toute la gamme de température considérée dans cette étude.

D'autre part, l'efficacité d'inhibition du DMEA augmente légèrement à mesure que la température augmente de 25°C à 55°C (figure IV-6). Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la température entraîne une désorption plus élevée des molécules d'eau, ce qui laisse une surface d'acier plus grande pour l'adsorption des molécules inhibitrices (Yadav *et coll.* 2014).

Les paramètres thermodynamiques du processus de corrosion ont été calculés en utilisant l'équation d'Arrhenius et l'équation d'état de transition, présentées par les deux formules (IV.1) et (IV.2), respectivement :

$$\ln(V_{corr}) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(A) \quad (IV.1)$$

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (IV.2)$$

où, V_{corr} : est la vitesse de corrosion, E_a : l'énergie d'activation apparente, R : la constante des gaz parfaits, T : la température, A : le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, N : le nombre d'Avogadro's, h : la constante de Plank's, ΔS_a : l'entropie d'activation et ΔH_a : représente l'enthalpie d'activation.

En utilisant l'équation (IV.1) et en traçant la variation du logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln(V_{corr})$) sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA par rapport à $(10^3/T)$; des droites avec des coefficients de corrélation (R^2) proches de l'unité ont été obtenus. Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) ont été déterminées à partir de la pente ($-E_a/R$) des droites d'Arrhenius (figure IV.7). Les résultats tirés de cette figure sont présentés dans le tableau IV-2.

En outre, en utilisant de l'équation (IV.2), $\ln(V_{corr}/T)$ est tracée en fonction de $(10^3/T)$ (figure IV-8). Cela donne des lignes droites de pentes ($-\Delta H_a/R$) et d'ordonnées à l'origine ($\ln(R/Nh) + (\Delta S_a/R)$), à partir desquelles les valeurs respectives de (ΔH_a) et (ΔS_a) sont déterminées. Les résultats obtenus sont affichés dans le Tableau IV-2.

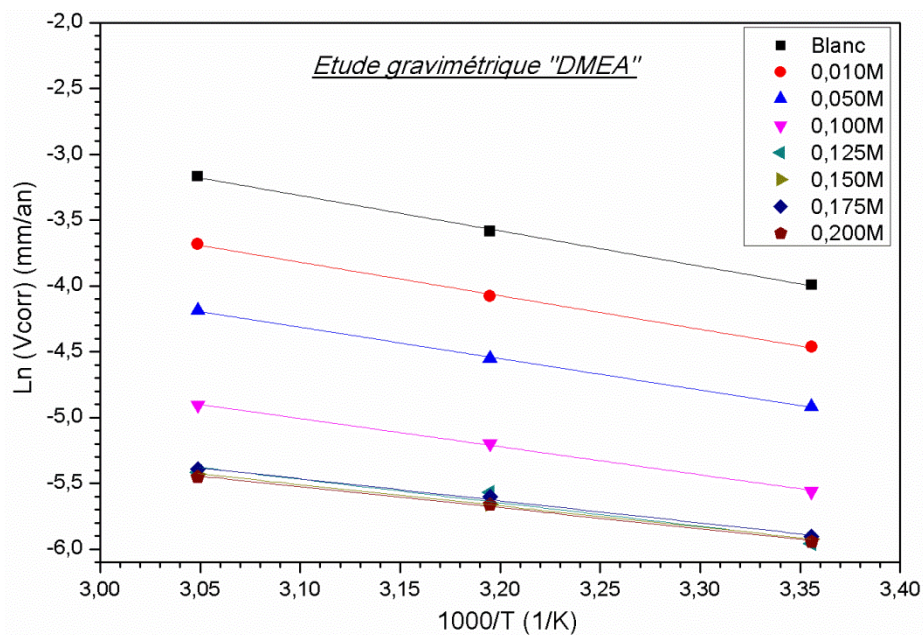


Figure IV.7 : Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier au carbone mis en contact avec la solution d'essai, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA,

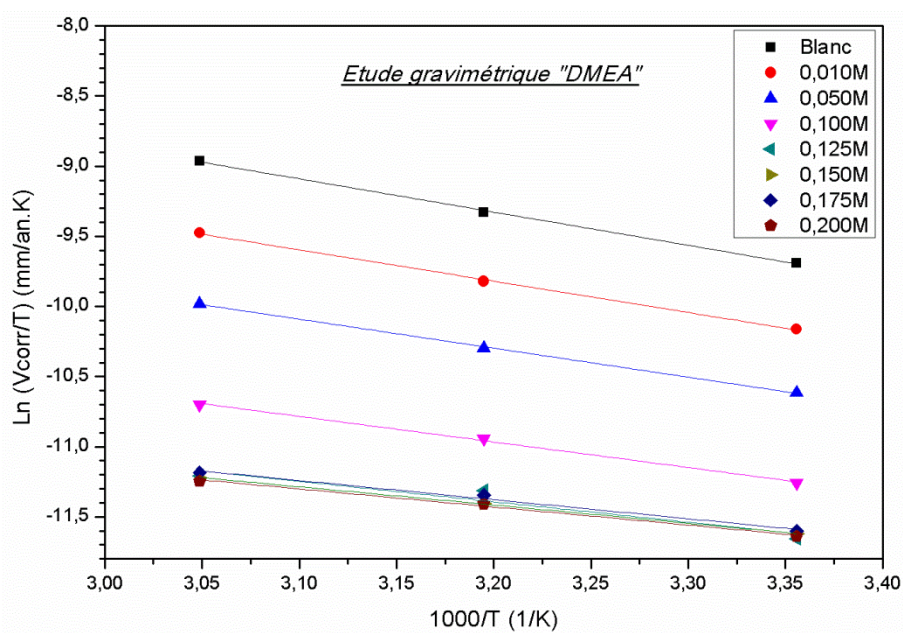


Figure IV.8 : Diagrammes de l'état de transition pour l'acier au carbone mis en contact avec la solution d'essai, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA

Tableau IV-2 : Paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) d'adsorption du DMEA, obtenues pour l'acier au carbone au contact de la solution d'essai, à différentes concentrations en DMEA

Concentration en DMEA (mol/l)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔH_a par Eq. (IV-3) (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol K)
Blanc	22,30	19,70	19,70	-212,03
0,010	21,17	18,58	18,57	-219,73
0,050	19,80	17,21	17,20	-228,09
0,100	17,75	15,15	15,15	-240,23
0,125	14,84	12,24	12,24	-253,08
0,150	13,41	10,82	10,81	-257,84
0,175	13,93	11,33	11,33	-255,87
0,200	13,32	10,72	10,72	-258,26

Les résultats présentés dans le tableau IV-2 montrent que l'énergie d'activation apparente (E_a) pour les réactions de dissolution de l'acier au carbone dans la solution d'essai sans inhibiteur est de 22,30 kJ/mol. Cette valeur diminue en présence du DMEA dans la solution d'étude. Selon (Sankarapavinasam *et coll.* 1991, Bentiss *et coll.* 2002) ce comportement est attribué à la chimisorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. De plus, la diminution de (E_a) est plus significative pour des concentrations en DMEA supérieures ou égales à 0,125 mol/l. Cela confirme que pour ces concentrations ($\geq 0,125$ mol/l), le DMEA implique une chimisorption plus forte et plus stable à l'interface acier/solution.

Le signe positif des valeurs d'enthalpie d'activation (ΔH_a) comme le montre le tableau IV-2, reflète la nature endothermique du processus de dissolution du métal, ce qui suggère une dissolution relativement lente de l'acier au carbone (Lagrenée *et coll.* 2002, Mu *et coll.* 2004). En outre, les valeurs négatives de l'entropies d'activation (ΔS_a) indiquent qu'il y a une diminution du désordre à l'interface métal/solution durant le processus de l'adsorption des molécules inhibitrices (Sankarapavinasam *et coll.* 1992, Ramesh Saliyan *et coll.* 2008).

D'autre part, il a été noté que les valeurs de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) obtenues à partir des pentes des droites des diagrammes d'état de transition ($\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $(10^3/T)$) représentés dans la figure (IV-8), et celles déterminées en utilisant l'équation thermodynamique (IV.3) à une température moyenne (40°C), sont en bon accord.

$$\Delta H_a = E_a - RT \quad (IV.3)$$

Alors, la valeur de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) est peut être déterminée tout simplement à partir de la valeur de l'énergie d'activation apparente (E_a), en utilisant l'équation thermodynamique (IV.3).

IV.2.1.4. Isotherme d'interaction

D'après nos résultats précédents, l'efficacité du DMEA comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone peut être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique. Afin d'obtenir plus d'informations à propos du mécanisme d'adsorption du DMEA sur la surface de l'acier à différentes températures, les données obtenues à partir des mesures gravimétriques ont été testées graphiquement en ajustant différents modèles d'isotherme d'adsorption afin de choisir le modèle le plus approprié.

Le taux de recouvrement de la surface de l'acier (θ) est déterminé pour différentes concentrations d'inhibiteur, selon la formule suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V_{inhib}}{V_0} \quad (IV.4)$$

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

Le tracé du (C_{inhib}/θ) par rapport à la concentration en inhibiteur (C_{inhib}) comme le montre la figure IV.9, a donné des lignes droites dont les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont proches de l'unité. Cela indique que l'adsorption des molécules du DMEA sur la surface de l'acier au carbone, à toutes les températures testées, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce dernier suppose qu'il existe à la surface solide un nombre fixe de sites d'adsorption et chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule.

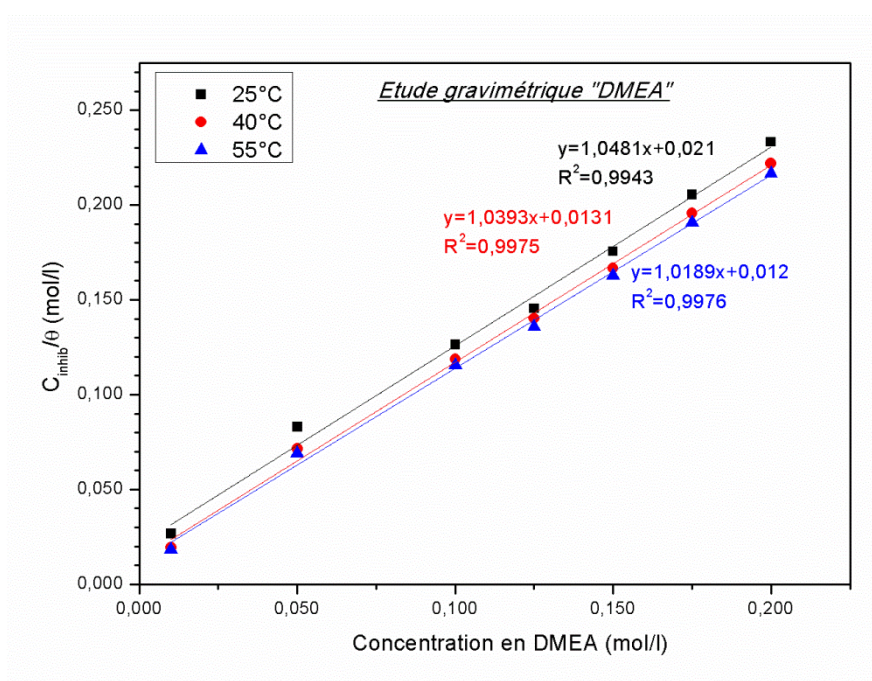


Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec différentes concentrations en DMEA, à diverses températures

Les valeurs des pentes des droites de la figure IV.9, rapportées dans le tableau IV-3, ont également été trouvées proches de l'unité, pour les différentes températures étudiées. Cela confirme ainsi que l'adsorption des molécules du DMEA s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fiaud 2006).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inhib}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inhib} \quad (IV.5)$$

où, C_{inhib} : est la concentration en inhibiteur et K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Les valeurs de K_{ads} ont été déterminées par extrapolation des lignes droites à l'axe (C_{inhib}/θ) de la figure IV.9. Ainsi, K_{ads} est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (IV.6)$$

où, R et T représentent respectivement, la constante des gaz parfaits et la température absolue. La constante 55,5 dans l'équation (IV-5) représente la concentration molaire d'eau en solution.

Les valeurs de K_{ads} et ΔG_{ads} obtenues sont consignées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Valeurs de la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) et énergies libres standards d'adsorption (ΔG_{ads}) obtenues dans la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (1/mol)	ΔG_{ads} (KJ/mol)	Coeff. de Corrélation (R^2)	Valeurs des pentes de droites
298	47,62	-19,52	0,9943	1,04
313	76,34	-20,69	0,9975	1,03
328	83,33	-20,91	0,9976	1,01

Les valeurs négatives de (ΔG_{ads}) obtenues révèlent la spontanéité du processus d'adsorption des molécules de l'inhibiteur utilisé et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier au carbone (Donahue et coll. 1965, Khamis et coll. 1991, Behpour et coll. 2008).

D'autre part, il est bien connu que pour des valeurs de (ΔG_{ads}) autour de -20 kJ/mol ou moins négatives l'adsorption de l'inhibiteur est considérée comme physisorption. Tandis que celles autour de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un processus d'adsorption chimique (chimisorption), (Donahue et coll. 1965, Khamis et coll. 1991, Behpour et coll. 2008). Cependant, selon (Solomon et coll. 2015), il est très difficile de considérer une adsorption comme une chimisorption ou une simple physisorption, puisqu'il n'existe pas de limite nette entre les mécanismes d'adsorption physique et chimique. Les valeurs de (ΔG_{ads}) obtenues

dans notre étude varient entre -19,52 et -20,91 kJ/mol, alors, selon (Donahue *et coll.* 1965, Khamis *et coll.* 1991, Behpour *et coll.* 2008), cela suggère une adsorption physique des molécules du DMEA sur la surface métallique. Ce résultat contredit le constat précédent du paragraphe IV.2.1.3, où il a été montré qu'une chimisorption des molécules du DMEA se produit sur la surface de l'acier, vu l'évolution des valeurs de l'énergie d'activation apparente (E_a) obtenues en présence du DMEA.

En outre, il est donné que la chimisorption des solutions se caractérise par des valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) beaucoup plus faibles que celle de la chimisorption en phase gazeuse (Kuznetsov 1996). En solution, la faible énergie libre d'adsorption peut être attribuée au déplacement des molécules d'eau de la surface métallique, vu que l'eau a une énergie d'adsorption particulièrement élevée par rapport aux métaux du groupe de fer (Kern *et coll.* 2001). En conséquence, l'énergie (ΔG_{ads}) mesurée dans la présente étude n'est qu'une valeur apparente ne présentant pas la valeur réelle de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) qui devait être beaucoup plus élevée. C'est la raison pour laquelle, les auteurs (Bayoumi *et coll.* 2005) ont considéré que l'adsorption du sodium naphthalène disulfonique sur l'acier doux dans une solution acide (H_2SO_4) se produit principalement par adsorption chimique malgré que l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) mesurée était de -28,7 kJ/mol. Ainsi, dans une autre étude, (Kuznetsov 1996) a décrit l'interaction entre le phénylanthranilate et l'acier dans un milieu neutre, comme chimisorption, bien que (ΔG_{ads}) = -19,72 kJ/mol. Pareillement, l'adsorption de thiourea et de thiocyanate sur la surface de l'acier dans une solution neutre (pH=8,4) a été considérée comme une chimisorption en dépit de la valeur de l'énergies d'adsorption (ΔG_{ads}) mesurée entre -15 et -20 kJ/mol, (Bockris *et coll.* 1987).

De ce fait, on peut suggérer que la vraie valeur de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) des molécules du DMEA doit être bien supérieure à celle mesurée dans la présente étude, et que l'adsorption des molécules du DMEA sur la surface de l'acier au carbone s'effectue principalement par chimisorption.

IV.2.2. Mesures électrochimiques

IV.2.2.1. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les échantillons en acier au carbone immergés dans la solution d'étude, sans et avec l'addition de différentes concentrations en DMEA, à 25°C, sont représentées sur la figure IV.10.

Ainsi, les paramètres électrochimiques de corrosion relevés de cette figure, à savoir, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel (β_a , β_c) et l'efficacité inhibitrice (EI%), sont consignés dans le tableau IV-4.

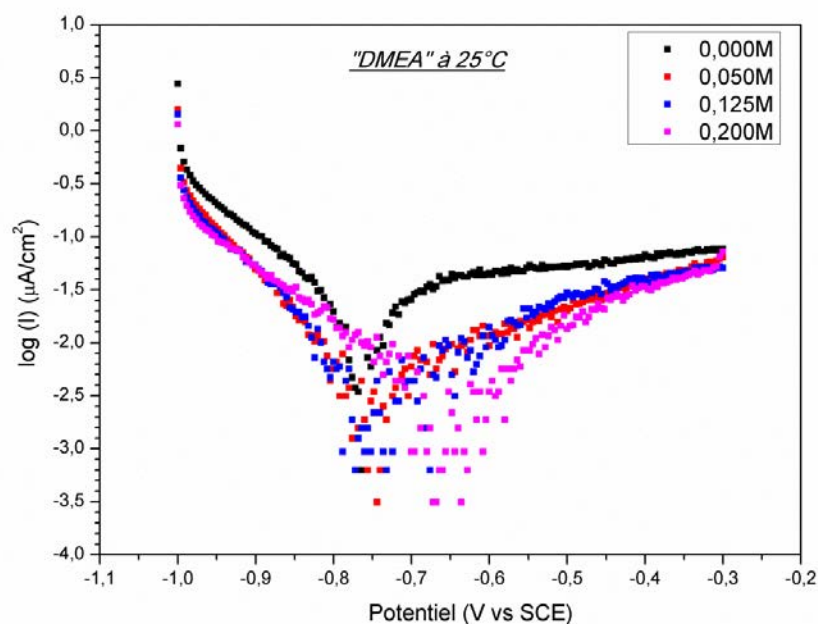


Figure IV.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique en absence et en présence de différentes concentrations en DMEA

Tableau IV-4 : Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec l'ajout du DMEA à différentes concentrations

C_{inhib} (mol/l)	E_{corr} (mV vs ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)
Blanc	-774.9	8.41	476.3	149.8	/
0.050	-767.2	3.03	248.0	116.0	63.96
0.125	-769.7	2.16	235.5	92.1	74.28
0.200	-632.7	1.74	102.6	189.9	79.34

Les résultats présentés dans le tableau IV-4 montrent que la valeur la densité du courant de corrosion (I_{corr}) pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude sans inhibiteur est de 8,41 $\mu A/cm^2$; cette valeur indique un taux de corrosion élevé selon la classification donnée par (RILEM TC 154-EMC 2004) et (Millard *et coll.* 2001). Ainsi, la valeur mesurée de (I_{corr}) diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du DMEA. La diminution de (I_{corr}) suggère que la présence du DMEA a retardé les réactions électrochimiques sur la surface de l'acier. Ceci est peut être dû à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur et/ou à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier, en créant une barrière entre le métal et le milieu corrosif (Ebenso *et coll.* 2012, Murulana *et coll.* 2012). En outre, lorsque le DMEA est ajouté à la solution d'étude à raison de 0,2 mol/l, la densité du courant de corrosion (I_{corr}) a diminué pour atteindre une valeur de 1,74 $\mu A/cm^2$. Selon la classification donnée par (Millard *et coll.* 2001), cette valeur montre un taux de corrosion modéré. Cela

indique que le composé organique étudié (DMEA) possède de véritables propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans le milieu alcalin contaminé par les chlorures, ainsi, le degré d'inhibition dépend de la concentration en inhibiteur dans la solution d'étude. L'efficacité inhibitrice maximale (EI%) de l'ordre de 80% est obtenue pour une concentration de 0,2 mol/l en DMEA.

On peut également constater à partir du tableau IV-4 que, les densités des courants anodiques et cathodiques (β_a et β_c) diminuent simultanément avec l'addition du DMEA. Cela indique que le composé étudié est peut-être considéré comme un inhibiteur de type-mixte (Elkadi *et coll.* 2000, Quraishi *et coll.* 2001, Benali *et coll.* 2007). Cependant, la diminution des courants anodiques est plus significative, ainsi qu'en présence du DMEA, le potentiel de corrosion (E_{corr}) se décale vers la partie la plus électropositive, or, ce décalage augmente à mesure que la concentration en DMEA augmente dans la solution d'étude. Selon (Ferreira *et coll.* 2004, Cai *et coll.* 2014), si le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) dans la solution inhibée est supérieur à 85 mV vs. ECS par rapport à celui dans la solution d'étude sans inhibiteur, le produit testé peut être classé comme inhibiteur de type cathodique ou anodique; sinon, il est de type-mixte. Dans la présente étude, le déplacement maximal du potentiel de corrosion (E_{corr}) est de 142 mV vs. ECS, enregistré vers la partie électropositive (anodique). Ce comportement montre que le DMEA réduit principalement la dissolution anodique du métal, en retardant les réactions d'évolution de l'oxygène à cet endroit. Par conséquent, le DMEA est considéré principalement comme inhibiteur de type-anodique. Ces constats sont en bon accord avec ceux donnés par (Jamil *et coll.* 2003) et (Rakanta *et coll.* 2013), où ces auteurs considèrent que les composés à base d'alkanolamine agissent essentiellement comme inhibiteurs de corrosion de type-anodique.

IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le comportement à la corrosion de l'acier au carbone dans la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à 25°C, a été également étudié par des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces mesures ont été effectuées afin d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par le DMEA. Les diagrammes de Nyquist (a), courbes de Bode "impédance-fréquence" (b) et courbes de Bode "angle de phase-fréquence" (c), obtenues en imposant une variation de fréquence allant de 100 kHz à 50 mHz aux potentiels de corrosion, sont représentés respectivement par les figures IV.11(a), IV.11(b) et IV.11(c).

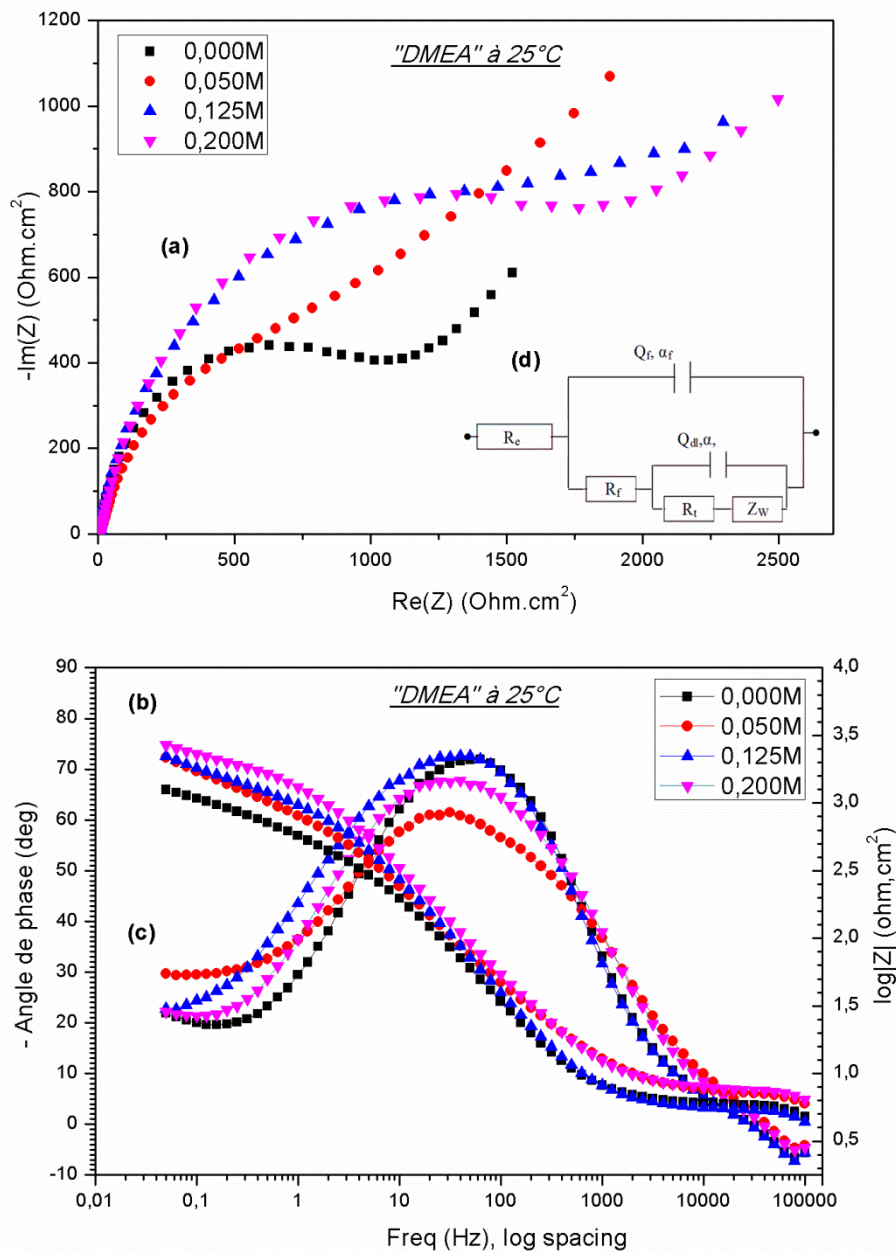


Figure IV.11 : Spectre d'impédance électrochimique obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentration en DMEA : diagrammes de Nyquist (a), courbes de Bode impédance-fréquence (b), courbes de Bode angle de phase-fréquence (c); Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé (d).

À partir des diagrammes de Nyquist illustrés par la figure IV.11(a), on peut observer que la taille des boucles capacitives pour l'acier au carbone exposé à la solution d'étude contenant 0,125 et 0,2 mol/l en DMEA est augmentée par rapport à celle de la solution d'étude sans inhibiteur. Cela peut être attribué à l'adsorption des molécules inhibitrices et/ou la formation d'un film passif sur la surface de l'acier, confirmant ainsi le pouvoir protecteur de l'inhibiteur testé (Nobel Pujol 2004, Ryu *et coll.* 2017). Cependant, aucune différence significative n'est observée pour la dimension de la boucle capacitive du diagramme de la solution d'étude

contenant 0,05 mol/l du DMEA. Ceci est pourrait être dû aux propriétés capacitives du film passif formé. En effet, il paraît que le film passif préalablement formé à la surface d'acier grâce à la solution alcaline est faible et instable en présence de 0,5 mol/l de NaCl, ainsi, l'addition de 0,05 mol/l du DMEA n'est pas suffisante pour renforcer ce film passif et assurer son homogénéité; par contre aux concentrations plus élevées en DMEA (0,125 et 0,2 mol/l) il montre une meilleure protection de l'acier contre la corrosion. D'autre part, une contribution supplémentaire est apparue par des lignes droites sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences (figure IV.11(a)). Il s'agit de l'impédance de Warburg, notée (Z_w) caractéristique des phénomènes de diffusion de l'oxygène moléculaire et/ou de produits de corrosion, à travers le film passif formé sur la surface de l'acier (Abdel-Gaber et coll. 2008, Eichler et coll. 2009, Nahali 2015).

Les courbes de Bode "impédance-fréquence" de l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentrations en DMEA, sont représentées sur la figure IV.11(b). À la plus faible fréquence étudiée, la valeur d'impédance est considérée comme la résistance de polarisation totale du système électrochimique (Etteyeb *et coll.* 2007). Il est observé à partir de cette figure que la valeur d'impédance aux faibles fréquences augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du DMEA. Cette augmentation pourrait être attribuée à la couverture de la surface active de l'acier par les molécules inhibitrices et/ou à la résistivité du film passif, qui augmentent respectivement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur (Etteyeb *et coll.* 2007, Kumar *et coll.* 2013).

Les courbes de Bode "angle de phase-fréquence" illustrées dans la figure IV.11(c) montrent qu'en présence du DMEA, un décalage d'angle de phase à un angle plus élevé dans une large gamme de basses fréquences (0,1 à 10 Hz), est observé. Selon (Yadav *et coll.* 2014), cela pourrait être attribué à la tendance de formation d'un film passif sur la surface de l'acier en raison de l'adsorption des molécules inhibitrices.

On constate également à travers les diagrammes de Bode, la présence de deux boucles définissant ainsi deux constantes du temps distincts superposés. Alors, la représentation de Nyquist illustrée par la figure IV.11(a), peut-être analysée en utilisant un modèle de circuit électrique équivalent (CEE) composé de deux constantes du temps, tel que représenté à la figure IV.11(d). Ce type de (CEE) a déjà été utilisé pour l'analyse des diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier immergé dans des solutions alcalines, par de nombreux chercheurs (Simescu 2008, Etteyeb *et coll.* 2015, Nahali 2015).

Dans ce modèle, (R_e) représente la résistance de l'électrolyte, (R_f) la résistance du film formé à la surface de l'acier et (R_t) la résistance de transfert de charge. Les paramètres (Q_f) et (Q_{dl}) sont associés à la capacité du film formé et la capacité de double couche, respectivement; leurs valeurs peuvent être obtenues en utilisant un élément de phase constante (CPE), (Jamil et coll. 2005). Le CPE est caractérisé par deux paramètres : le coefficient Q , et le paramètre α

qui varie généralement entre 1 et 0,5, représentant le déphasage dû à l'hétérogénéité de surface de l'électrode de travail. Lorsque α est proche de 1, l'utilisation du (CPE) n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité (Orazem et coll. 2006, Shi et coll. 2012). (Z_w) représente l'impédance de Warburg, elle est apparue en raison de la diffusion à travers la couche formée sur la surface de l'acier pendant l'immersion. Elle est caractérisée, sur le diagramme de Nyquist, par une droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels (figure IV.11(a)). Afin de tenir compte du contrôle diffusionnel, l'impédance de Warburg (Z_w) est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le (CEE).

En confrontant le (CEE) adopté avec les spectres expérimentaux obtenus par les mesures (EIS), il est possible de déterminer les paramètres physiques relatifs au système électrochimique considéré. Une bonne corrélation doit être obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 qui doit être réduit au strict minimum.

Les paramètres quantitatifs d'impédance électrochimique obtenus à partir des diagrammes de Nyquist (figure IV.11(a)), en utilisant le circuit électrique équivalent (CEE) illustré par la figure IV.11(d), sont consignés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Paramètres d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec la présence de différentes concentrations en DMEA, à 25°C

C_{inhib} (mol/l)	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_f ($\Omega.\text{cm}^2$)	CPE_f		R_t ($\Omega.\text{cm}^2$)	CPE_{dl}		Z_w ($\Omega.\text{cm}^2.\text{s}^{-1/2}$)	(Chi-Sqr) $\chi^2 \cdot 10^{-3}$	EI (%)
			$Q_f \cdot 10^{-4}$ ($\text{F}.\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	α_f		$Q_{dl} \cdot 10^{-4}$ ($\text{F}.\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	α			
Blanc	6.421	200.3	5.11	0.67	469.6	7.17	0.67	531.3	9.25	/
0.050	6.361	274.4	3.69	0.56	846.7	5.38	0.68	554.9	10.3	44.54
0.125	5.404	892.5	1.04	0.89	2110	4.37	0.74	421.9	9.12	77.74
0.200	5.392	872.2	1.87	0.87	1822	2.06	0.72	485.3	8.67	74.23

D'après les résultats consignés sur le tableau IV-5, on peut noter que la résistance d'électrolytes (R_e) diminue légèrement à mesure que la concentration en DMEA augmente dans la solution d'étude. La diminution de (R_e) peut être attribuée en raison de l'implication de plus d'ions dans la solution d'étude contenant l'inhibiteur, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité de cette solution (Ryu et coll. 2017).

En outre, une augmentation de la valeur de la résistance de transfert de charge (R_t), et simultanément, une réduction dans la valeur de la capacité de double couche représentée par (Q_{dl} , α), ont été constatées en présence du DMEA. L'augmentation de (R_t) peut être attribuée au remplacement progressif des molécules d'eau présents à la surface de l'acier par les

molécules de l'inhibiteur, en raison de son adsorption (Umoren 2016). Par ailleurs, la diminution de (Q_{dl}) résulte essentiellement d'une diminution de la constante diélectrique locale et/ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant ainsi qu'une adsorption des molécules du DMEA a eu lieu à l'interface métal/solution (McCafferty *et coll.* 1972, Jyothi *et coll.* 2014). Ce comportement conduit à la diminution de la vitesse des réactions de dissolution du métal, qui se traduit par une augmentation de l'efficacité d'inhibition du composé utilisé (Bentiss *et coll.* 2000, Qu *et coll.* 2009, Menaka *et coll.* 2016). Une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre de 77% a été enregistrée pour une concentration de 0,125 mol/l en DMEA.

On peut constater également à partir du tableau IV-5 que, la résistance électrique du transfert ionique à travers les pores du film formé, notée (R_f) augmente en fonction de la concentration en DMEA. Cette augmentation correspond à l'établissement d'un film superficiel protecteur qui entraîne la diminution de la surface active de l'acier (Jamil *et coll.* 2005). Ce film a la capacité de renforcer la couche passive initialement formée grâce à la forte alcalinité de la solution d'étude. Conjointement à ce phénomène, on note une diminution de la valeur de (Q_f) liée à la capacité diélectrique du film (C_f), qui plaide en faveur de l'augmentation de l'épaisseur de ce film. En effet, la capacité du film exprimée par l'équation IV.7, est inversement proportionnelle à son épaisseur.

$$C_f = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (IV.7)$$

où, ε est la constante diélectrique relative du film, ε_0 : permittivité du vide, A : surface active et d : épaisseur du film.

D'autre part, les valeurs de (Q_f) et (α_f) peuvent varier en fonction de l'homogénéité du film passif formé (Ryu *et coll.* 2017). Des valeurs plus faibles de (Q_f) avec des coefficients (α_f) élevés en présence de l'inhibiteur, révèlent l'épaississement du film protecteur et l'augmentation de son homogénéité.

À partir du tableau IV-5, on peut constater également que la valeur de l'impédance de Warburg (Z_w) diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans la solution d'étude. Ceci pourrait être attribué à la formation d'une couche passive sur l'interface acier/solution, suite à l'adsorption des molécules inhibitrices du DMEA. Cette couche passive est capable de renforcer le film passif préalablement formé sur la surface de l'acier grâce à la solution alcaline. Dans ce cas, le film passif devient plus stable et moins conducteur.

Ces résultats conduisent à conclure que le DMEA a sensiblement réduit le processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution alcaline fortement contaminée par les chlorures. À mesure que la concentration en DMEA augmente, l'efficacité inhibitrice augmente en raison de la formation d'un film passif résultant de l'adsorption des molécules inhibitrices du DMEA sur la surface de l'acier. Pour une concentration de 0,125 mol/l en

DMEA, ce film passif est capable de renforcer et assurer l'homogénéité de la couche protectrice préalablement formé grâce à la forte alcalinité de la solution d'étude, afin d'assurer une meilleure protection de l'acier contre la corrosion. En outre, aucune protection significative supplémentaire de l'acier n'a été constatée pour une concentration plus élevée en DMEA (0,2 mol/l). Cela pourrait être attribué à une adsorption compétitive entre les molécules inhibitrices et la surface métallique, qui était déjà totalement recouverte d'une couche initiale de molécules à partir d'une concentration initiale en inhibiteur de 0,125 mol/l.

IV.2.3. Comparaison des résultats obtenus

Une comparaison peut être établie entre les résultats des efficacités inhibitrices (EI%) obtenus en utilisant les trois méthodes suivies dans cette étude (mesures gravimétriques, polarisation potentiodynamique et EIS). La figure IV.12 montre un histogramme à partir duquel on peut apercevoir que, quelle que soit la méthode utilisée dans la présente étude, aucun changement significatif dans les valeurs d'efficacité d'inhibition (EI%) n'a été constaté. Par conséquent, on peut conclure qu'une bonne corrélation existe entre les trois méthodes utilisées et que le DMEA est un composé efficace pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution simulant la solution des pores du béton fortement contaminé par les chlorures.

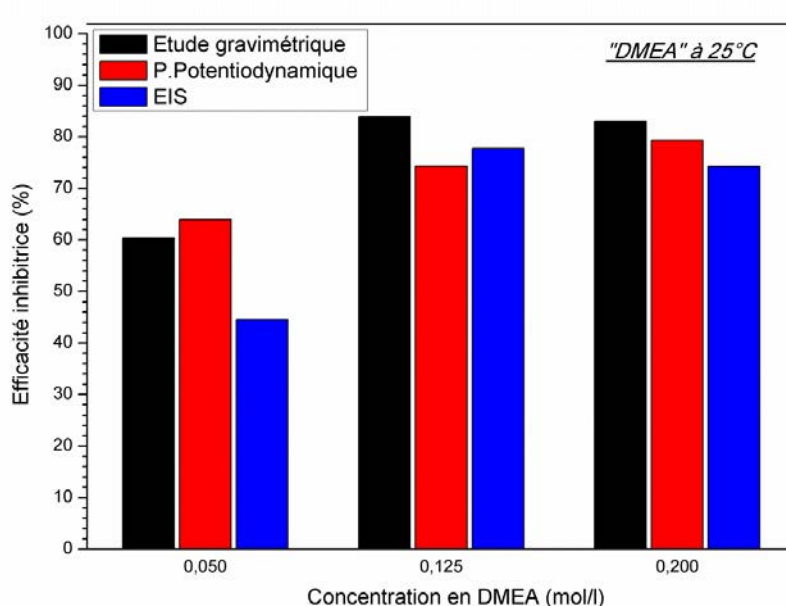


Figure IV.12 : Comparaison des valeurs des efficacités inhibitrices (EI%) obtenues par étude gravimétrique, courbes de polarisation potentiodynamique et mesures (EIS)

IV.3. Étude de l'amorçage de la corrosion et effet des inhibiteurs testés

IV.3.1. Détermination de la (E_{crit}) et effet du DMEA

La figure IV.13 montre la variation des valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) des pièces en acier au carbone immergées dans la solution alcaline (solution d'étude sans NaCl), en absence et en présence du DMEA à $C_{opt} = 0,125$ mol/l, en fonction de l'augmentation du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Il est à rappeler que la concentration optimale en DMEA ($C_{opt} = 0,125$ mol/l) a été déterminée dans le cadre de la présente étude (cf. section IV.2. du présent chapitre)

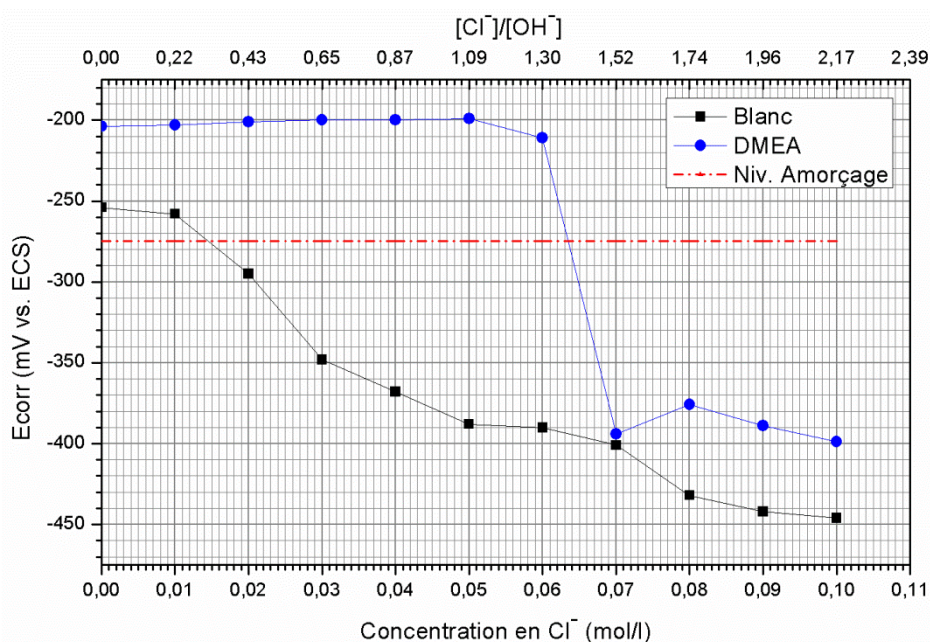


Figure IV.13 : Variations du E_{corr} des échantillons immergés dans la solution alcaline en présence et en absence du DMEA, en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$

D'après cette figure, on constate que la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) initial pour l'échantillon de l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline sans l'addition du DMEA, est d'environ -250 mV vs. ECS. Cette valeur confirme l'état passif de cet échantillon, qui est dû à la forte alcalinité de la solution d'essai, en conduisant à la formation d'une couche passive protectrice autour de la surface d'acier. Ainsi, en présence des ions chlorures dans la solution d'essai, une diminution progressive du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier a été constatée. En revanche, lorsque la concentration en chlorures atteint une certaine valeur, en particulier pour un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ supérieur à 0,2, une chute brutale du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, a été observée. Selon (Gusmano *et coll.* 1990, Abdel Aal *et coll.* 1995, RILEM TC 154-EMC 2003, Xu *et coll.* 2009, Linhua *et coll.* 2012, Garcia 2013), la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) est étroitement associée à l'état de corrosion sur la surface de l'acier; une diminution de cette valeur indique une probabilité plus élevée de corrosion. De plus, d'après ces mêmes auteurs, le passage brusque de (E_{corr}) à

des valeurs plus négatives en présence des ions chlorures devrait être attribué à la rupture de la couche passive initialement formée à la surface d'acier grâce à la forte alcalinité de la solution alcaline, en favorisant par la suite, l'amorçage et la propagation de la corrosion. Ces résultats montrent un comportement typique de la corrosion localisée par piqûre.

D'autre part, il est indiqué selon la norme (ASTM C 876 1991) que le potentiel de corrosion (E_{corr}) correspondant à l'initiation de la corrosion suite à l'addition de divers sels de chlorure, est inférieur à -275 mV vs. ECS (cette limite est présentée sur la figure IV.13 par une ligne horizontale de couleur rouge). Dans notre cas, cette valeur limite ($E_{\text{corr}} = -275$ mV vs. ECS) s'accorde avec la chute du potentiel mesuré; alors, il convient d'appliquer les deux paramètres (chute ou limite) du potentiel de corrosion (E_{corr}) comme des critères de détection de l'amorçage de la corrosion afin de déterminer la concentration critique en chlorures. À la lumière de ces considérations, on peut en conclure que la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton est d'environ 0,4, exprimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, (ou autour de 0,02 mol/l en Cl^-). Cette valeur est en bon accord avec les résultats donnés par (Goni *et coll.* 1990, Xu *et coll.* 2009, Linhua *et coll.* 2012, Xu *et coll.* 2013, Linhua *et coll.* 2015).

On peut constater également à partir de la figure IV.13 que, la valeur initiale du potentiel de corrosion (E_{corr}) de la pièce de l'acier immergée dans la solution d'alcaline contenant 0,125 mol/l en DEMA, est estimée autour de -200 mV vs. ECS. Cette valeur est bien supérieure à celle mesurée pour la pièce immergée dans la solution d'alcaline en absence du DMEA. Ainsi, un large palier de passivation est apparu dans la solution contenant le DMEA, ce qui confirme le pouvoir protecteur de ce composé contre la corrosion de l'acier au carbone exposé aux chlorures. Cependant, au-delà d'une certaine concentration en Cl^- , estimée par un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ d'environ 1,3, le potentiel de corrosion (E_{corr}) chute brutalement vers des valeurs plus négatives. En conséquence, la concentration seuil en chlorures (C_{crit}) nécessaire pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution d'alcaline contenant 0,125 mol/l en DMEA est estimée à environ de 1,4, exprimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Ce comportement pourrait être dû au renforcement de la couche passive préalablement formée grâce à la forte alcalinité de la solution d'essai, par les molécules inhibitrices du DMEA adsorbées sur la surface métallique. Dans ce cas, la couche passive protectrice formée à la surface de l'acier devient plus stable et plus résistante contre la corrosion localisée de l'acier.

Les deux figures IV.14 et IV.15 représentent respectivement, les diagrammes de Nyquist obtenus par les mesures (EIS) pour les échantillons en acier au carbone immergés dans la solution d'alcaline sans, et avec l'addition du DMEA à raison de 0,125 mol/l, à différentes concentrations en Cl^- .

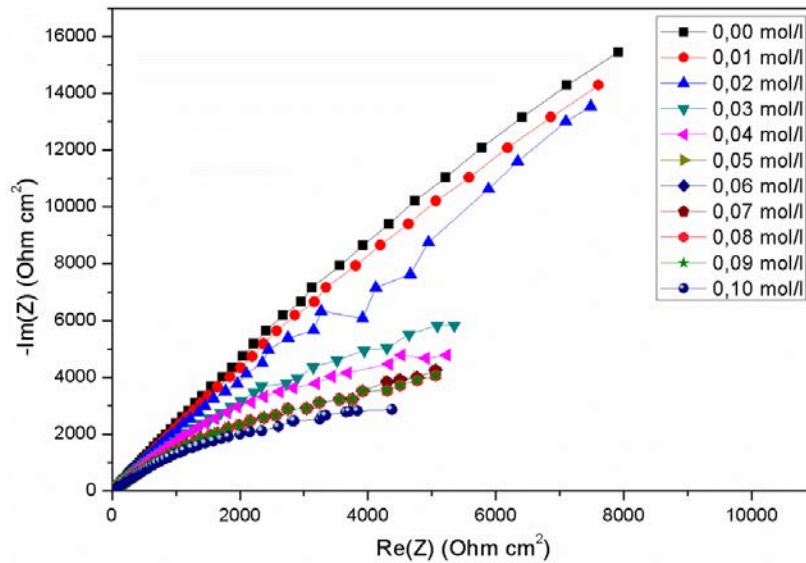


Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline, à différentes concentrations en Cl^-

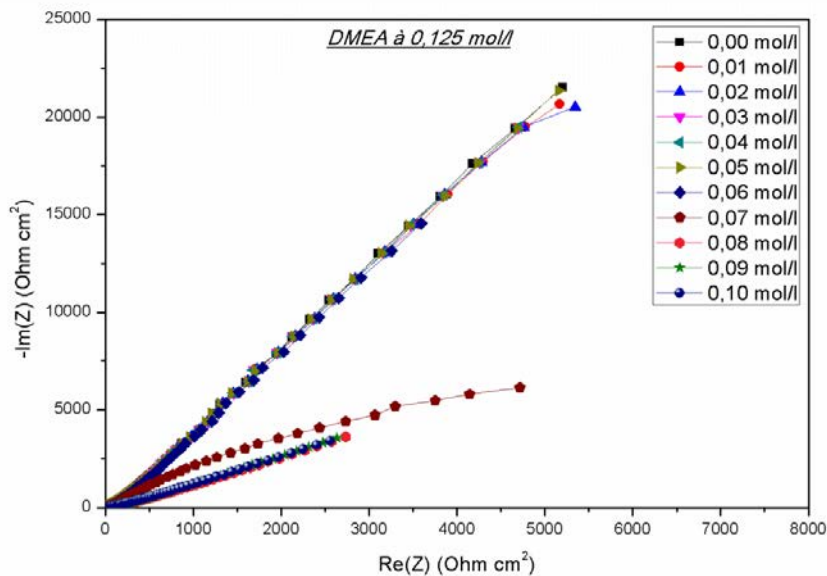


Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline contenant 0,125 mol/l en DMEA, à différentes concentrations en Cl^-

Ces deux diagrammes montrent des boucles capacitives, dont le diamètre de l'arc capacitif est progressivement réduit avec l'augmentation de la concentration en chlorures dans la solution d'essai. Ceci peut être attribué à la pénétration des ions chlorures à travers la couche passive formée à la surface métallique. Toutefois, une forte diminution du diamètre de l'arc capacitif est observée lorsque les ions chlorures sont ajoutés à une certaine concentration dans les deux solutions d'essai (sans et avec la présence du DMEA). Cela peut indiquer la rupture de ce film passif formé à la surface du métal.

En outre, la gamme de hautes fréquences des diagrammes de Nyquist représente la résistance de l'électrolyte, tandis que celle à basses fréquences représente la résistance de

transfert de charge (R_t), qui est égale à la résistance de polarisation (R_p). Selon (Sagues 2001, Linhua *et coll.* 2012, Xu *et coll.* 2013, Guojian *et coll.* 2016), afin obtenir un meilleur ajustement, seuls les résultats d'une fréquence allant de 10 Hz à 10 mHz ont été analysés par le circuit équivalent (CEE) montré sur la figure IV.16.

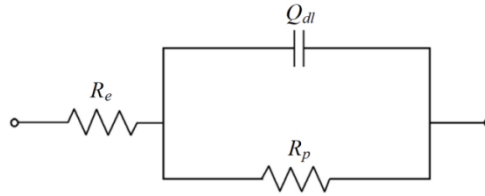


Figure IV.16 : Circuit équivalent pour interpréter les résultats (EIS)

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) obtenues ont été introduites dans l'équation de Stern-Geary (présentée en chapitre II. et rappelée ici), pour la détermination des valeurs du courant de corrosion (I_{corr}):

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (IV.8)$$

où, B est la constante de Stern-Geary, supposée être 26 mV (Andrade *et coll.* 1996, Ahmed 2003, Montemor *et coll.* 2003).

La variation des valeurs de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) calculées est tracée en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$, comme indiquée sur la figure IV.17.

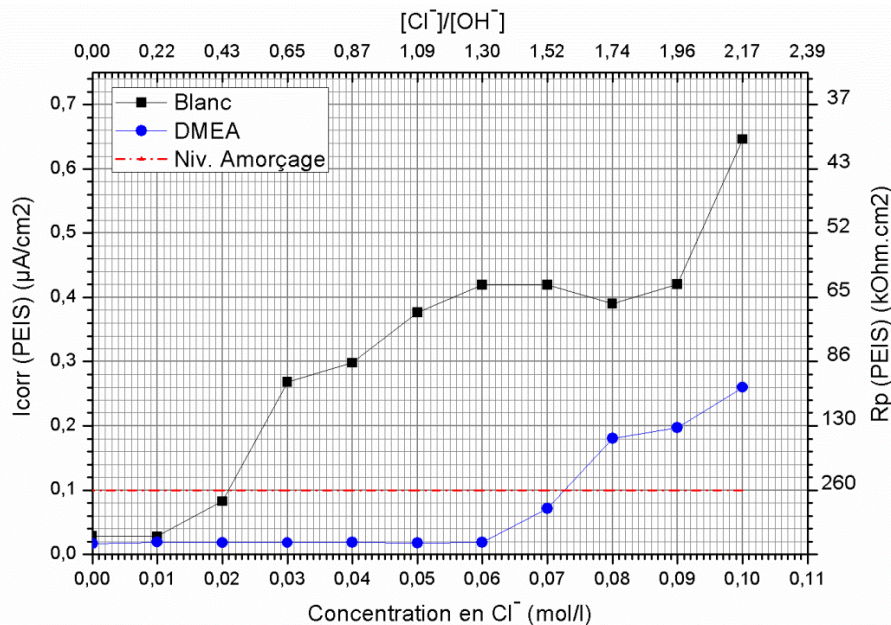


Figure IV.17 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures (EIS) pour les échantillons immergés dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$

À partir de cette figure (IV.17), on constate qu'au départ, une stabilisation de la valeur de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ dans la solution d'alcaline avec et sans l'addition du DMEA. Cette valeur augmente fortement

lorsque les ions chlorures sont ajoutés à une certaine concentration. Selon (Paradis 2009, Vincent 2009, Xu *et coll.* 2009, Garcia 2013, Linhua *et coll.* 2014), la forte augmentation de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) est associée à la rupture du film de passivation formé sur la surface de l'échantillon. En conséquence, les valeurs seuils en chlorures requises pour l'initiation de la corrosion des échantillons de l'acier au carbone immergés dans la solution alcaline sans et avec la présence du DMEA sont estimées, respectivement, à environ de 0,5 et 1,5, exprimées en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

D'autre part, la valeur de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) équivalente pour l'initiation de la corrosion obtenue dans le cadre du présent travail, est proche à celle de la valeur limite donnée par la (RILEM TC 154-EMC 2004), soit autour de $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (cette dernière est présentée sur la figure (IV.17) par une ligne horizontale de couleur rouge). Alors, il convient d'appliquer un tel critère ($0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour la détection de l'amorçage de la corrosion à partir du courant de corrosion (I_{corr}), afin de déterminer la concentration critique en chlorures (C_{crit}). Ceci est en bon accord avec les constats de (Nedal *et coll.* 2013, Xu *et coll.* 2013), par contre au (Guojian *et coll.* 2016), où ces auteurs ont estimé que la densité du courant de corrosion (I_{corr}) indiquant l'initiation de la corrosion pourrait être plus élevé à une valeur de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La figure IV.18 représente la variation des valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}) obtenues par les mesures de la polarisation linéaire, pour les pièces en acier au carbone immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA à raison de $0,125\text{ mol/l}$, en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

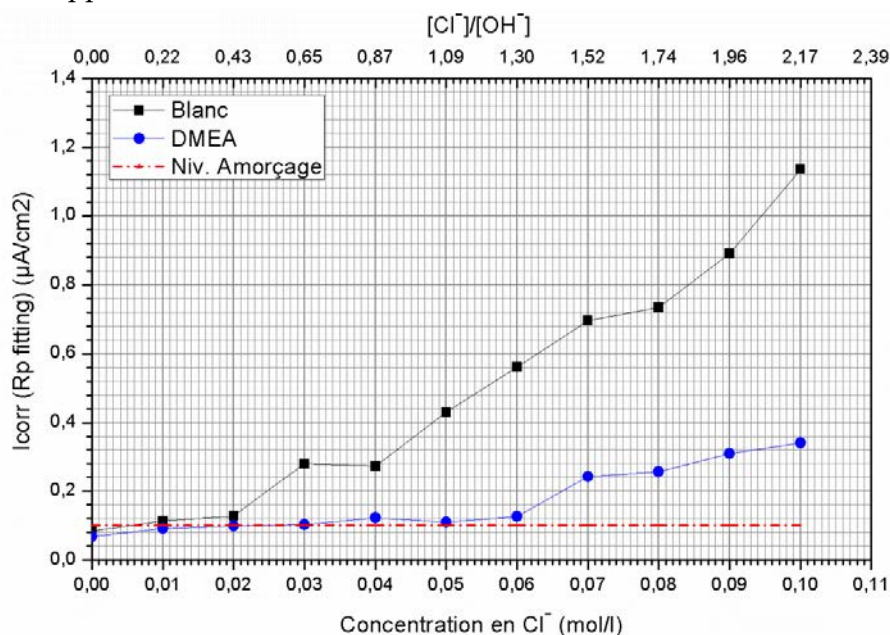


Figure IV.18 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

On peut constater à partir de cette figure (IV.18) que les valeurs initiales de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) des échantillons immergés dans la solution d'alcaline en absence des chlorures sont inférieures à $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ainsi, l'augmentation progressive du taux de chlorures dans la solution d'essai, conduit à une légère augmentation de la densité du courant de corrosion, indiquant la stabilité de la couche passivante formée à la surface de l'acier grâce à la solution alcaline. En revanche, lorsque la teneur en chlorures dépasse une certaine concentration, une forte augmentation de la densité du courant (I_{corr}) a été observée. Cela se traduit par la destruction de la couche passive initialement formée sur la surface du métal et donc, début de l'amorçage de la corrosion (Xu et coll. 2009, Linhua et coll. 2014). Par conséquent, le seuil d'amorçage pour la pièce en acier au carbone immergée dans la solution alcaline sans DMEA, pourrait être considéré autour de 0,5, exprimé en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Cette valeur est augmentée à environ 1,4, en présence de 0,125 mol/l en DMEA dans la solution d'essai, confirmant ainsi l'efficacité de ce composé utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone exposé aux chlorures.

La figure IV.18 montre également qu'après l'initiation de la corrosion (phase de propagation), la densité du courant de corrosion (I_{corr}) de l'échantillon immergé dans la solution d'essai contenant le DMEA, reste plus faible par rapport à celle mesurée dans la solution d'essai sans inhibiteur. Ce comportement confirme l'efficacité inhibitrice du DMEA même après la phase de l'amorçage de la corrosion, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion durant la phase de propagation.

Dans le tableau suivant, nous présentons une récapitulation des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesures électrochimiques utilisées:

Tableau IV-6 : Récapitulation des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesure

Méth. de mesure	$C_{\text{crit}} ([\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-])$		
	E_{corr}	I_{corr} par EIS	I_{corr} par RPL
Milieu Réf. (Solution alcaline)	0,4	0,5	0,5
Milieu Réf. +DMEA	1,4	1,5	1,4

Selon ces résultats, on note que les valeurs de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone obtenues par les mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}), par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ou encore par la résistance de polarisation linéaire (RPL), sont en bon accord. Alors, il ne serait pas nécessaire de suivre le développement de l'activité de corrosion à l'aide de plusieurs types de mesures simultanément. En revanche, n'étant pas à l'abri d'erreurs de mesure, il est souvent pratique de suivre l'activité de corrosion par au moins deux types de mesure.

IV.3.2. Effet des inhibiteurs de corrosion à base de phosphate sur la (Ccrit)

La figure IV.19 montre la variation de la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) des pièces en acier au carbone immergées dans la solution alcaline, sans et avec l'addition du Na_3PO_4 à $C_{opt} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et du K_2HPO_4 à $C_{opt} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Il est à rappeler que ces deux concentrations optimales sont tirées du travail de L. Sail, réalisé dans le cadre de son projet de thèse (Sail 2013).

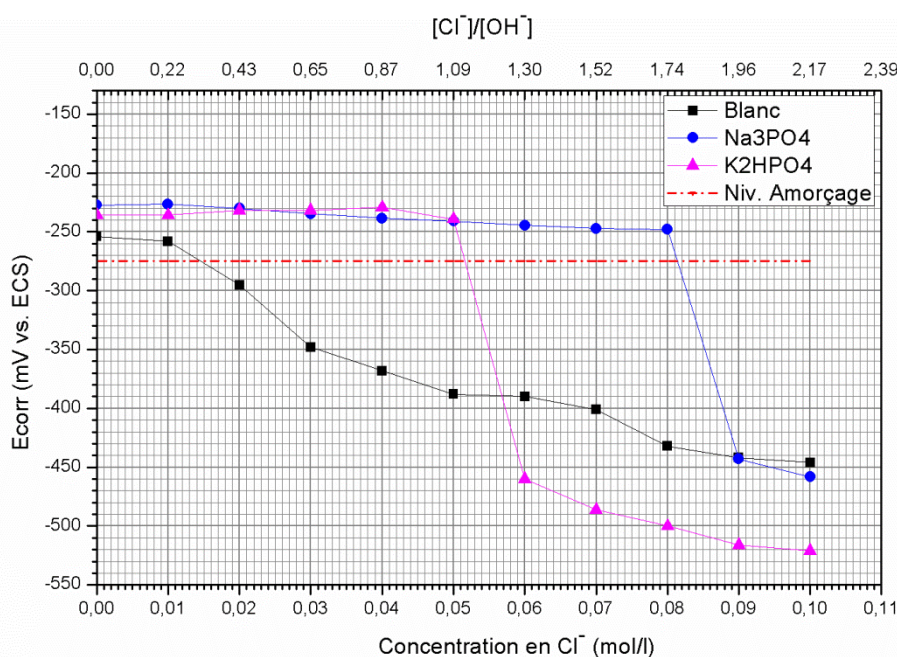


Figure IV.19 : Variations du (E_{corr}) des échantillons immergés dans la solution alcaline en absence et en présence du Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

D'après la figure IV.19, on constate que la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) initial pour les échantillons immergés dans la solution alcaline avec l'addition du Na_3PO_4 ou du K_2HPO_4 , est d'environ -230 mV vs. ECS. Ainsi, avec une augmentation progressive de la concentration en ions chlorures, le potentiel de corrosion (E_{corr}) reste plus au moins constant et bien supérieur à celui mesuré dans la solution alcaline sans inhibiteurs. Cela confirme l'efficacité inhibitrice de ces deux composés contre la corrosion de l'acier au carbone exposé aux chlorures. Toutefois, lorsque la concentration en Cl^- atteint une certaine valeur, une chute brutale du potentiel de corrosion (E_{corr}) a été observée, qui est due au début de la destruction du film passif formé à la surface de l'acier. La concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution alcaline contenant le Na_3PO_4 est estimée à environ de 1,8, tandis que celle obtenue en présence du K_2HPO_4 est aux alentours de 1,2, exprimées en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Ces valeurs sont largement supérieures à la valeur seuil en chlorure déterminée dans la solution alcaline sans inhibiteur, estimée à environ 0,4 en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Selon (Sail 2013, Nahali 2015), ce comportement s'explique par le fait que la solution alcaline riche en phosphate permet le

renforcement de la couche de passivation initialement formée à la surface du métal, et donc, l'augmentation de sa résistance à la corrosion localisée.

La variation des valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) obtenues par les mesures de polarisation linéaire, pour les pièces en acier au carbone immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du Na_3PO_4 et du K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, est représentée par la figure IV.20.

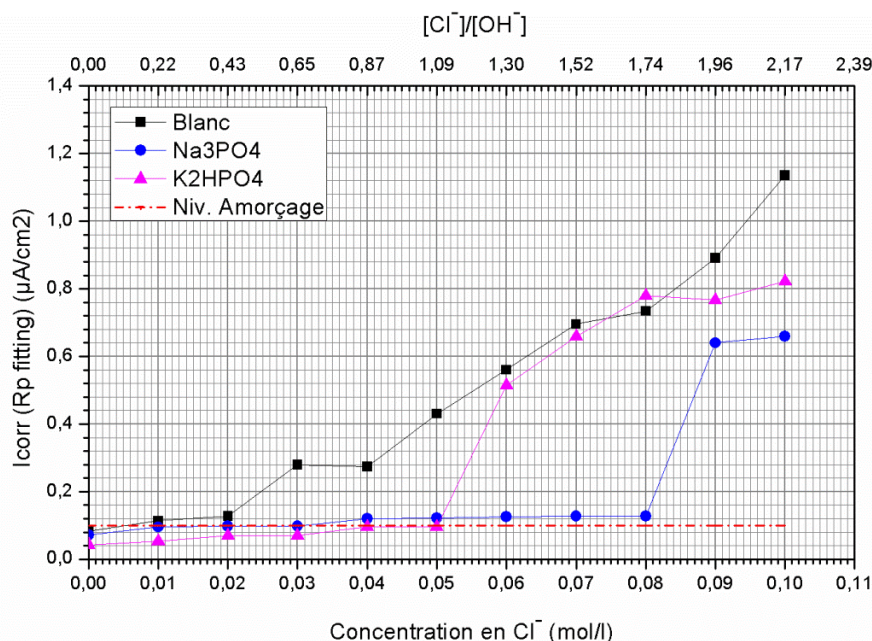


Figure IV.20 : Évolution de (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

On peut constater d'après la figure IV.20 que les pièces en acier au carbone immergées dans la solution alcaline contenant une concentration optimale en inhibiteurs de corrosion à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4), restent en état passif jusqu'à atteindre des concentrations en chlorures plus au moins élevées. Cela est dû au renforcement de la couche passive formée à la surface de l'acier en raison de la présence des composés phosphatés dans la solution d'essai (Sail 2013, Nahali 2015). Néanmoins, en dépassant une certaine concentration en Cl^- , la régénération des composés phosphatés sur les sites actifs semble difficile, ce qui se traduit par la destruction de la couche passivante et alors, la formation de produits de corrosion. La concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone, déterminée par les essais de polarisation linéaire est d'environ 1,8 pour la solution d'alcaline contenant le Na_3PO_4 , tandis que celle déterminée en présence de K_2HPO_4 , est autour de 1,2, exprimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

On peut remarquer également d'après les résultats de cet essai que pour des concentrations en chlorures dépassant la valeur seuil d'amorçage de la corrosion (C_{crit}), le film passif formé sur la surface de l'acier immergé dans la solution d'essai contenant du Na_3PO_4 ou du K_2HPO_4 ,

reste plus résistant par rapport à celui formé dans la solution alcaline sans inhibiteurs, eu égard aux valeurs du (I_{corr}) obtenues. Cela confirme l'efficacité inhibitrice de ces deux composés à base de phosphate, même après la phase de l'initiation de la corrosion.

IV.3.3. Récapitulation des résultats

À la lumière des résultats obtenues dans le cadre de cette partie d'étude, on peut en conclure que la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton est d'environ 0,5, exprimée en rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Ainsi, les trois composés testés comme inhibiteurs de corrosion, offrent d'excellentes caractéristiques inhibitrices, en augmentant la valeur de la (C_{crit}). Par ailleurs, la comparaison des concentrations seuils d'amorçage de la corrosion obtenues, montre que le film passif formé à la surface de l'acier immergé dans la solution alcaline contenant le Na_3PO_4 , est le plus résistant en présence des chlorures par rapport au DMEA et au K_2HPO_4 , respectivement. Par contre, le DMEA qui présente un comportement moyen en terme de seuil d'amorçage, reste le plus efficace après l'initiation de la corrosion, eu égard aux valeurs du (I_{corr}) obtenues (figure IV.21). Cela conduit à une diminution plus forte de la vitesse du processus de corrosion pendant la phase de propagation, en présence du DMEA.

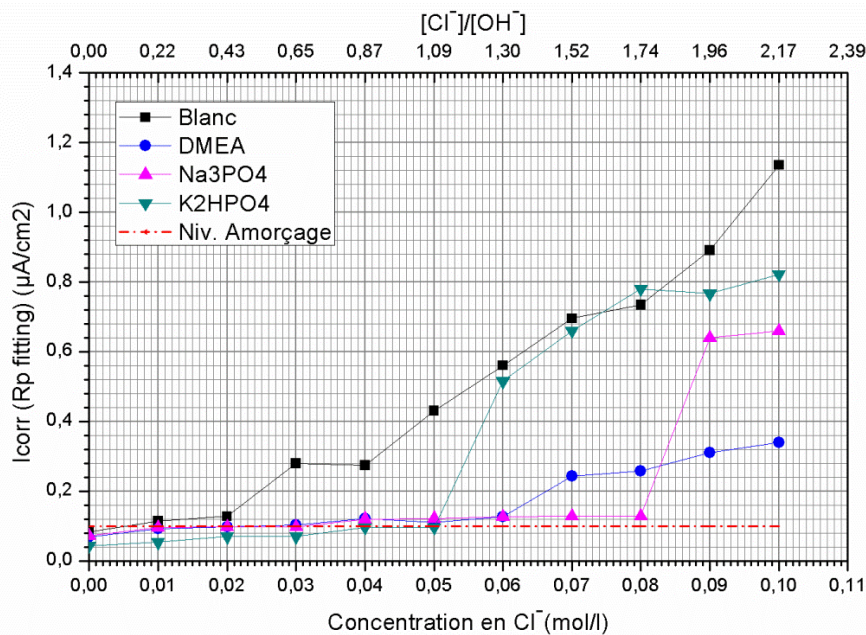


Figure IV.21 : Comparaison de l'évolution du courant de corrosion (I_{corr}) obtenu par les mesures de (RPL) pour les pièces en acier immergées dans la solution alcaline sans et avec l'addition du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$

IV.3.4. Prédiction de la durabilité d'une structure en béton armé, exemple

Les valeurs de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) exprimées par le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$, peuvent être intégrées dans des modèles de simulation de pénétration des chlorures afin de prédire la durabilité des structures en béton armé exposées aux environnements marins.

Pour cet exemple, un modèle empirique général simplifié de pénétration des ions chlorures a été utilisé. On note que, pour une structure en immersion permanente, l'analyse du profil de concentration en chlorures dans un temps "t" permet de déterminer un coefficient de diffusion apparent des chlorures. En outre, en considérant une concentration en chlorures initiale nulle dans le béton, le profil de concentration en ions chlorures dans une structure en immersion permanente est décrit selon l'approche adoptée lors d'un essai de diffusion en régime non-stationnaire, par la solution analytique de la seconde loi de Fick (Henry *et coll.* 2000) :

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{app} \cdot t}} \right] \quad (IV.9)$$

où, $C(x,t)$: représente la concentration en chlorures (mol/l) au temps "t" et à une distance "x" de la surface, exprimée en (m)", C_s : la concentration en chlorures à la surface du béton (mol/l), D_{app} : le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures (m^2/s), t : le temps d'exposition (s), et erf : est la fonction erreur.

Afin d'estimer la durée de vie d'une structure en béton armé exposée aux chlorures, il faut donc, confronter les valeurs témoins de la durabilité de cette structure aux caractéristiques de l'ouvrage telle que l'épaisseur du béton d'enrobage, en utilisant la formule (IV.9).

Pour notre exemple, nous avons considéré les paramètres suivants :

- $D_{app} = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; ce coefficient de diffusion apparent représente un béton de durabilité potentielle élevée, selon la classification donnée par la (AFGC 2004);

- $C_s = 0,5 \text{ mol/l}$; cette concentration est prise afin de simuler la salinité de la solution de l'eau de mer méditerranée. En fonction de la concentration en ion (OH^-) présents dans notre solution alcaline, la concentration (C_s) a été exprimée en rapport $[Cl^-]/[OH^-]$;

- Enrobage de 50 mm ; épaisseur recommandée pour les ouvrages en béton armé exposés au milieu marin, selon la norme (NF EN 206-1 2004) ;

- Les échéances fixées sont : 25, 50, 75, 100 et 125 ans ;

Selon la norme (AFGC 2004), il est possible de définir des états limites de durabilité pour chacun des désordres liés à la corrosion des armatures (dépassivation, fissuration,

éclatement.,etc.). Les états-limites de service représentés par la figure IV.22 sont généralement considérés :

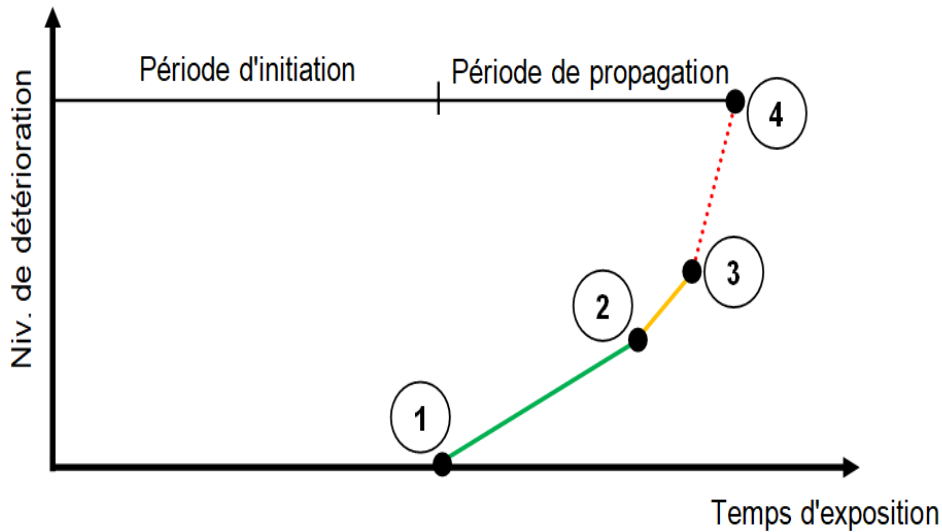


Figure IV.22 : Différentes phases du processus de corrosion des armatures dans le béton armé exposé aux chlorures (AFGC 2004)

○ ELS (1) : indique la dépassivation des armatures due à une pénétration des chlorures (frontière entre périodes d'amorçage et de propagation). C'est cet état-limite qui est utilisée par la norme (AFGC 2004); il est ainsi retenu pour cet exemple.

Les seuils d'amorçage de la corrosion utilisés pour notre cas, sont ceux déterminés dans les sous sections précédentes du présent chapitre, rappelés ici :

- Ccrit-Réf. (B1), $[Cl^-]/[OH^-] = 0,5$
- Ccrit-Réf.+DMEA (B2), $[Cl^-]/[OH^-] = 1,4$
- Ccrit-Réf.+Na₃PO₄ (B3), $[Cl^-]/[OH^-] = 1,8$
- Ccrit-Réf.+K₂HPO₄ (B4), $[Cl^-]/[OH^-] = 1,2$

○ ELS (2) : indique l'apparition des premières fissures sur la surface du béton, dues à la formation de produits de corrosion,

○ ELS (3) : indique l'éclatement du béton d'enrobage, si ce dernier n'induit pas la mise en danger de l'utilisateur.

Ainsi le point (4) indique l'effondrement total de la structure.

Dans ce contexte, il est à noter que la plus part des modèles disponibles actuellement ne prennent pas en compte de façon directe la partie au-delà de l'amorçage de corrosion pour la prédiction de la durabilité des structures en béton armé (AFGC 2004), car la fissuration du béton est complexe à modéliser (Baroghel-Bouny *et coll.* 2008). Toutefois, le modèle du "LERM" tient compte de la fissuration d'une manière indirecte, en intégrant l'évolution des propriétés du béton dans le temps. L'ELS (1) est donc, le domaine le plus utilisé dans la

littérature pour modéliser la durabilité des structures en béton armé exposé à la corrosion induite par les chlorures.

Les profils de concentration en chlorures obtenus, en prenant compte les paramètres considérés pour cet exemple, sont représentés par la figure IV.23.

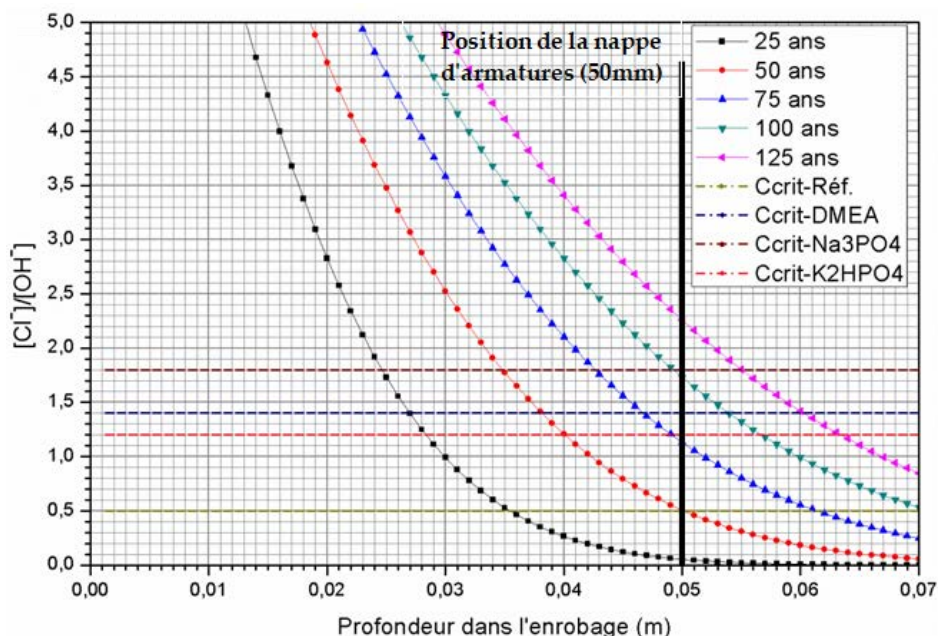


Figure IV.23 : Profils de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de la structure considérée

La durée de vie de la structure considérée peut-être estimée en opérant une corrélation entre les profils de concentration en chlorures à des échéances données (figure IV.23) et les concentrations critiques en chlorures (Ccrit) correspondantes.

Les valeurs de la durabilité potentielle relevées de ces profils sont consignées dans le tableau IV.7.

Tableau IV-7 : Durabilité potentielle de la structure considérée pour notre exemple

Type du béton	Réf. (B1)	Réf.+DMEA (B2)	Réf.+Na ₃ PO ₄ (B3)	Réf.+K ₂ HPO ₄ (B4)
Ccrit. $[Cl^-]/[OH^-]$	0,5	1,4	1,8	1,2
Durée de vie potentielle/ans	50	85	100	75
Augmentation (%)	/	70	100	50

À la lumière de ces résultats, on peut en conclure que durabilité potentielle de la structure considérée en béton armé sans inhibiteurs, est estimée à 50 ans environ. En considérant un béton contenant l'un des trois inhibiteurs de corrosion testés dans le cadre de cette étude (DMEA, Na₃PO₄ et K₂HPO₄), la durée de vie de cette structure est évaluée largement supérieure à celle déterminée en absence d'inhibiteurs; soit une augmentation entre 50 et 100%, selon l'inhibiteur de corrosion utilisé. Cela révèle clairement que ces trois composés

demeurent recommandés pour la protection de l'acier contre les dégradations induites par les chlorures, conduisant ainsi, à l'amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

IV.4. Conclusion

Dans cette partie d'étude, la capacité inhibitrice et le mode d'action du DMEA, utilisé comme inhibiteur de corrosion, ainsi que la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion et l'effet du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 , ont été étudiés et discutés en utilisant diverses méthodes et techniques expérimentales. Cette étude a été menée sur des échantillons en acier au carbone immergés dans une solution alcaline chlorée simulant la solution interstitielle du béton contaminée par les chlorures contenus dans l'eau de mer méditerranéenne.

Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude du DMEA permettent de retenir les conclusions suivantes :

- Le N,N'-diméthylaminoéthanol "DMEA" réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution d'essai. L'efficacité inhibitrice augmente en présence de ce composé, et atteint sa valeur maximale de 80 % environ, pour une concentration optimale autour de 0,125 mol/l;

- Le DMEA assure une bonne efficacité inhibitrice dans toute la gamme de températures étudiée. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG_{ads} , ΔH_a et E_a) obtenues indiquent que, le processus d'adsorption du DMEA sur la surface de l'acier au carbone est spontané, endothermique et pourrait être principalement attribué à la chimisorption, respectivement;

- L'adsorption des molécules du DMEA sur la surface de l'acier au carbone, à toutes les températures testées, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir;

- Les résultats obtenus par les essais de polarisation potentiodynamique indiquent que le DMEA agit principalement comme inhibiteur de corrosion de type-anodique;

- L'étude (EIS) révèle que l'addition du DMEA diminue la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans la solution d'essai, du fait que les molécules inhibitrices de ce composé sont fortement adsorbées sur les sites actifs, conduisant ainsi à la formation d'un film passif sur la surface de l'acier. Ce film passif est capable de renforcer la couche protectrice préalablement formée grâce à la solution alcaline, afin de maintenir l'interface métal/solution dans un état passif, même en présence des ions chlorures.

D'autre part, les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la concentration critique en chlorures (C_{crit}), permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton est obtenue au tour d'un rapport $[Cl^-]/[OH^-] = 0,5$. Cette valeur est augmentée à environ 1,4, en présence de 0,125 mol/l en DMEA dans la solution d'essai. Cela confirme l'efficacité de ce composé utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone exposé aux chlorures;

- L'utilisation des deux inhibiteurs à base de phosphate testés dans cette étude (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) permet également l'augmentation de la valeur de la concentration critique en chlorure (C_{crit}). Cette dernière est estimée à 1,8 en solution d'essai contenant le Na_3PO_4 à $7,5 \cdot 10^{-3}$ (mol/l), tandis que celle obtenue en présence de $2,5 \cdot 10^{-3}$ (mol/l) en K_2HPO_4 est aux alentours de 1,2, exprimée en rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. L'augmentation de la valeur de (C_{crit}), en utilisant les trois inhibiteurs de corrosion testés dans le cadre de cette étude (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4), pourrait être expliquée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Cette adsorption conduit, au renforcement de la passivité de la couche protectrice initialement formée à la surface de l'acier grâce à la forte alcalinité de la solution alcaline du béton, et donc, l'augmentation de sa résistance à la corrosion localisée;

- La comparaison des résultats obtenus, montre que le film passif formé sur la surface de l'acier immergé dans la solution alcaline contenant le Na_3PO_4 , est le plus résistant en présence des chlorures par rapport aux DMEA et K_2HPO_4 , respectivement. En revanche, le DMEA qui présente un comportement moyen en terme seuil d'amorçage, reste le plus efficace après l'initiation de la corrosion.

En fin, cette augmentation de la valeur de (C_{crit}) en utilisant le DMEA, le Na_3PO_4 ou le K_2HPO_4 , devrait se traduire, par une augmentation du temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, une amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin. Dans le chapitre suivant, les résultats d'une étude sur la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'amorçage de la corrosion de l'acier dans le béton lui-même, en présence de ces trois composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4), seront présentés afin de confirmer les constats tirés de l'étude en solution simulant la solution des pores du béton. De plus, l'effet de l'addition de ces trois inhibiteurs sur les propriétés du béton à l'état frais et durci, ainsi que, la pénétrabilité du DMEA au sein du béton d'enrobage, seront présentés et discutés.

CHAPITRE V.

AMORÇAGE ET INHIBITION DE LA
CORROSION DE L'ACIER DANS LE
BÉTON

CHAPITRE V.

**AMORÇAGE ET INHIBITION DE LA CORROSION DE
L'ACIER DANS LE BÉTON**

RÉSULTATS ET DISCUSSION

SOMMAIRE

V.1. Introduction	128
V.2. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton	129
V.2.1. Caractérisation à l'état frais	129
V.2.2. Caractérisation à l'état durci	129
V.2.2.1. Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau	130
V.2.2.2. Coefficient de diffusion effectif (D_{eff})	131
V.2.2.3. Isothermes d'interaction	133
V.3. Amorçage de la corrosion de l'acier dans le béton armé, et effet des inhibiteurs testés	137
V.3.1. Évaluation du temps d'initiation de la corrosion	137
V.3.1.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})	137
V.3.1.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)	139
V.3.2. Détermination de la valeur de la concentration critique en chlorures "Ccrit"	141
V.4. Étude de la pénétrabilité du DMEA à travers le béton	144
V.4.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})	145
V.4.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)	146
V.4.3. Constats et discussion	147
V.5. Conclusion	148

CHAPITRE V.

AMORÇAGE ET INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BÉTON RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons montré d'une part, l'efficacité inhibitrice du N,N'-Diméthylaminoéthanol "DMEA", utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone. Cette efficacité est attribuée principalement au renforcement de la passivité de l'acier suite à l'adsorption des molécules inhibitrices de ce composé sur les sites actifs, afin de maintenir l'interface acier/solution dans un état passif. D'autre part, nous avons pu déterminer la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier dans un milieu simulant la solution interstitielle du béton, ainsi que, l'effet du DMEA et deux autres composés à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur cette quantité (C_{crit}).

Dans ce chapitre, notre objectif a été focalisé sur le phénomène d'amorçage de la corrosion de l'acier d'armatures dans le béton lui-même, pour se rapprocher plus de la réalité. En premier lieu, une caractérisation de différents bétons utilisés a été effectuée, dans le but de montrer l'impact des trois inhibiteurs de corrosion testés dans le cadre de cette étude (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4), sur les performances du béton à l'état frais et durci. Ensuite, une démarche expérimentale moyennant des essais électrochimiques a été proposée de manière, d'une part, à suivre le processus de la corrosion de l'acier en présence des chlorures, et d'autre part, à évaluer l'effet de l'utilisation de ces trois inhibiteurs de corrosion sur la période d'amorçage, ainsi que, sur la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion. Finalement, une étude sur l'efficacité inhibitrice du DMEA utilisé comme inhibiteur de corrosion migrateur à travers le béton d'enrobage, a été présentée et discutée.

V.2. Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du béton

Pour cette étude, un total de quatre (04) mélanges du béton ont été utilisés. Un mélange ordinaire (béton de référence, B1) et trois autres mélanges contenant en plus du mélange ordinaire, l'un des trois inhibiteurs de corrosion utilisés comme adjuvant lors du malaxage, à raison d'une concentration optimale. Soit : le DMEA à la concentration optimale déterminée dans le chapitre précédent de la présente étude, $C_{opt} = 0,125 \text{ mol/l}$ (B2); le Na_3PO_4 à $C_{opt} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (B3) et le K_2HPO_4 à $C_{opt} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (B4). On rappelle ici que les concentrations optimales en Na_3PO_4 et K_2HPO_4 utilisées dans cette étude sont tirées des résultats du travail de (Sail 2013).

V.2.1. Caractérisation à l'état frais

Le Tableau V-1 présente les caractéristiques physiques à l'état frais des mélanges du béton préparés au laboratoire.

Tableau V-1 : Caractéristiques physiques des bétons utilisés, à l'état frais

Type du béton	B1 Réf.	B2 Réf.+DMEA	B3 Réf.+ Na_3PO_4	B4 Réf.+ K_2HPO_4
Affaissement (cm)	15,50	17,50	15,00	14,00
Masse volumique app. (kg/m^3)	2355	2345	2350	2355

À partir des résultats indiqués dans le tableau V.1, on peut constater que le béton "B2" contenant le DMEA comme adjuvant dans sa formulation, est relativement plus fluide par rapport aux autres mélanges. Cela pourrait être expliqué par la forme liquide du DMEA dont il est utilisé. Ceci est en bon accord avec les résultats de (De Schutter *et coll.* 2004), dont une augmentation dans l'affaissement a été enregistrée en utilisant des inhibiteurs à base d'AMA, soit 130 mm contre 75 mm pour un béton référence. Néanmoins, l'ordre de grandeur de l'augmentation d'affaissement que nous avons constaté est relativement plus faible à celui constaté par (De Schutter *et coll.* 2004).

D'autre part, d'après les résultats présentés dans ce tableau, aucun changement significatif dans la compacité des mélanges n'a été constaté. Ceci peut être observé à partir des valeurs de la masse volumique apparente obtenues pour les quatre mélanges.

V.2.2. Caractérisation à l'état durci

Les essais sur le béton durci couvraient la détermination de la résistance à la compression, la porosité accessible à l'eau, la pénétration des ions chlorures à travers le béton, et l'isotherme d'interaction des chlorures avec la matrice cimentaire. Les résultats de ces essais sont présentés dans les sous-sections suivantes.

V.2.2.1. Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau

Les essais de la résistance à la compression ont été effectués après 7, 28 et 180 jours de cure; tandis que, les essais de la porosité accessible à l'eau ont été réalisés à 180 jours. Les résultats obtenus sont présentés au tableau V-2.

Tableau V-2 : Résistances à la compression et porosité accessible à l'eau des bétons étudiés

Paramètre mesuré	Durée de cure	B1	B2	B3	B4
		Réf.	Réf.+DMEA	Réf.+Na ₃ PO ₄	Réf.+K ₂ HPO ₄
Résistance à la compression (MPa)	7 jours	14,76	13,19	13,11	13,98
	28 jours	24,14	22,48	21,86	22,25
	180 jours	29,55	26,35	25,67	25,79
Porosité acc. à l'eau (%)	180 jours	16,1	15,6	16,2	15,9

L'évolution de la résistance à la compression dans le temps pour les quatre bétons étudiés est ainsi représentée par la figure V.1.

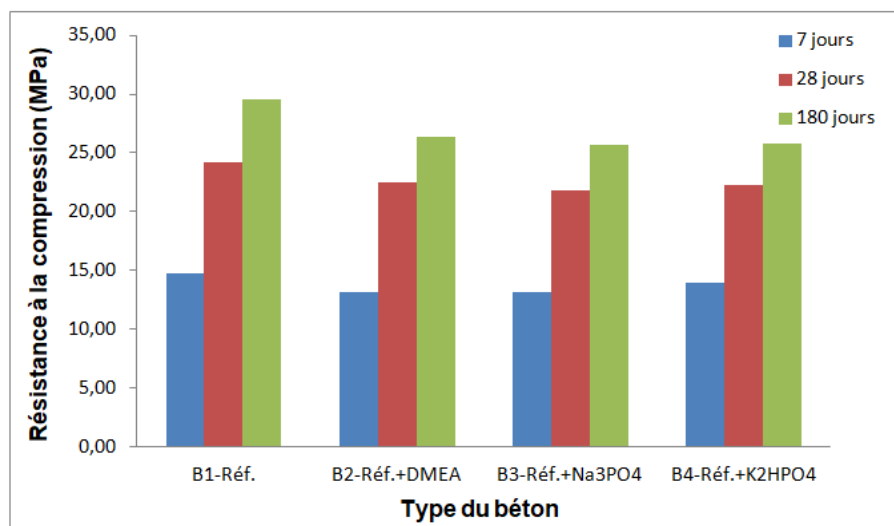


Figure V.1 : Résistances à la compression des bétons utilisés

En comparant les résultats représentés sur le tableau V-2 et par figure V.1, on constate que les valeurs de la résistance à la compression à 7 et 28 jours sont relativement similaires pour les quatre (04) bétons utilisés. Ceci montre que, la présence des inhibiteurs testés (DMEA, Na₃PO₄ et K₂HPO₄) dans l'eau de gâchage n'a pas d'effet significatif sur la résistance à la compression du béton à court et à moyen terme. Une légère diminution de cette résistance à long terme (180 jours) a été constatée en présence des trois inhibiteurs de corrosion testés dans cette étude. Selon (De Schutter et coll. 2004), la diminution de la résistance à la compression du béton adjuvanté d'un composé à base d'AMA peut être attribuée à la présence des composants organiques de l'inhibiteur qui interfère avec le processus de l'hydratation du ciment. Par contre, la diminution de cette résistance en utilisant des composés à base de phosphate est due selon (Dhouibi et coll. 2003, Nahali 2015), à la

disparition d'une partie des hydrates usuels du ciment et à la formation des composés phosphatés ($\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2, \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$).

Les résultats présentés dans le tableau V-2 montrent également que l'utilisation des trois inhibiteurs de corrosion testés comme adjuvant au béton frais, n'a pas eu d'effets significatifs sur la porosité accessible à l'eau du mélange. Ainsi, ces résultats suivent la même tendance que ceux de la résistance à la compression.

V.2.2.2. Coefficient de diffusion effectif (D_{eff})

Le coefficient de diffusion des chlorures est un paramètre clé pour la prédiction de la durabilité du béton, puisqu'il conditionne le transfert ionique dans le milieu poreux. Ce coefficient est fortement lié à la microstructure du matériau testé. Nous avons présenté dans le chapitre I. les principales méthodes utilisées pour la détermination du coefficient de diffusion d'ions chlorures dans les matériaux cimentaires. Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu la méthode de mesure du coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) en régime permanent conformément au mode opératoire recommandé par GranDuBé, AFGC-RGCU - Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées de Paris, "Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire", (GranDuBé 2007).

Le régime permanent pour cet essai est atteint lorsque le flux de chlorures est constant dans le temps. Sur la figure V.2, nous présentons les résultats obtenus pour les quatre bétons testés.

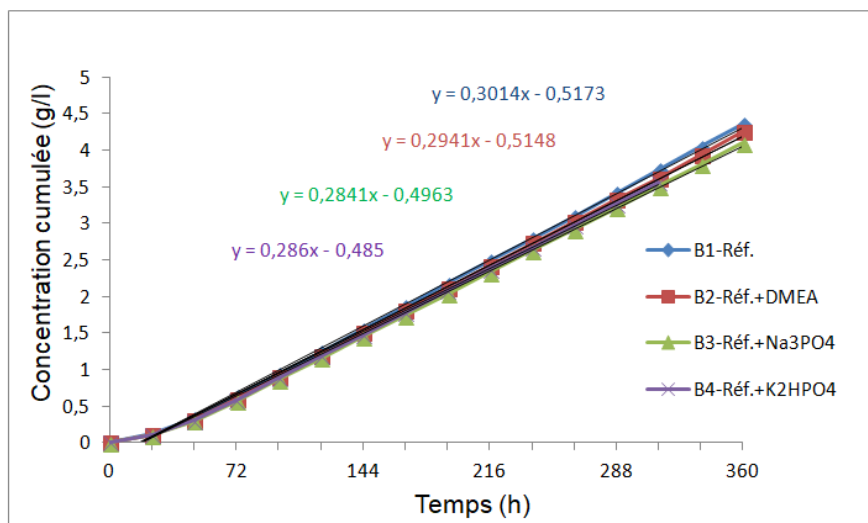


Figure V.2 : Évolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps

Chaque courbe dans cette figure présente deux régimes : le premier est un régime non stationnaire qui est défini par une variation non linéaire, tandis que, le second est le régime stationnaire pour lequel le flux des ions chlorures devient constant par rapport au temps.

On constate ainsi d'après cette figure (V.2) que le régime permanent est atteint après 2 à 3 jours, la variation de la quantité de chlorures passant à travers les échantillons est devenue linéaire en fonction du temps. Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs calculées à partir du flux permanent sont présentées par la figure V.3.

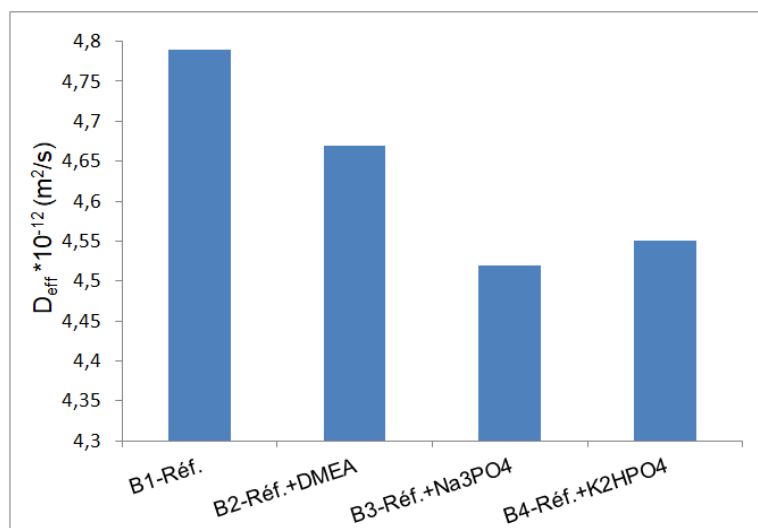


Figure V.3 : Coefficients de diffusion effectifs (D_{eff}) obtenus par l'essai de migration en régime stationnaire

Les valeurs des coefficients de diffusion que nous avons obtenus dans le cadre de cette étude semblent dans un bon ordre de grandeur selon les résultats obtenus par (Touil *et coll.* 2011) et (Hassoune *et coll.* 2014).

En outre, l'ensemble des bétons étudiés présentent des valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'ordre de 4×10^{-12} (m²/s). Selon la classification relative aux indicateurs de durabilité donnée par la (AFGC 2004), (Tableau V-3), ces bétons présentent une durabilité "potentielle faible"; ils ne sont pas donc, recommandés pour résister à l'agression de l'eau de mer. Rappelons ici que le but de cette étude n'est pas de formuler des bétons résistants à des environnements marins; mais plutôt d'étudier l'amorçage de la corrosion et l'effet de l'addition de certains inhibiteurs de corrosion sur la durabilité du béton armé face aux chlorures.

Tableau V-3 : Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité. Extraits du tableau 9 (AFGC 2004)

Durabilité potentielle →	Classes et valeurs limites				
	Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
Coefficient de diffusion <i>effectif</i> des chlorures (10^{-12} m ² .s ⁻¹) D_{eff}	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1

On constate également d'après ces résultats représentés par la figure V.3, que la diffusion des chlorures dans les bétons contenant l'un des trois inhibiteurs testés, est légèrement inférieure

par rapport à celle du béton référence. Pour les inhibiteurs à base d'AMA, cette diminution du coefficient de diffusion effectif peut être expliquée selon (Jamil *et coll.* 2003, Ormellese *et coll.* 2011, Shi *et coll.* 2017) par la formation des dépôts de sels du calcium insolubles résultant de la réaction des molécules organiques de l'inhibiteur avec la pâte du ciment. Ces dépôts de sels recouvrent une partie de la porosité du béton. De plus, selon (Nahali 2015), le coefficient de diffusion des chlorures relatif au mortier malaxé avec des composés à base de phosphates demeure un peu plus faible, comparativement à celui afférent au mortier non adjuvanté du fait de la présence de bâtonnets dispersés sur toute la surface. Selon une analyse effectuée par le spectre "DRX", ces bâtonnets composés essentiellement du phosphore et du calcium, qui recouvrent et bloquent une partie des pores du béton (Nahali 2015); ces constats confirment en outre les résultats donnés par (Andrade *et coll.* 1992, Dhouibi *et coll.* 2003, Ngala *et coll.* 2003).

V.2.2.3. Isothermes d'interaction

Les essais de l'isotherme d'interaction ont été menés selon le protocole expérimental proposé par Tang et Nilsson (Tang *et coll.* 1993). Les figures V.4 au V.7 représentent la cinétique de fixation des chlorures pour les quatre types du béton utilisés.

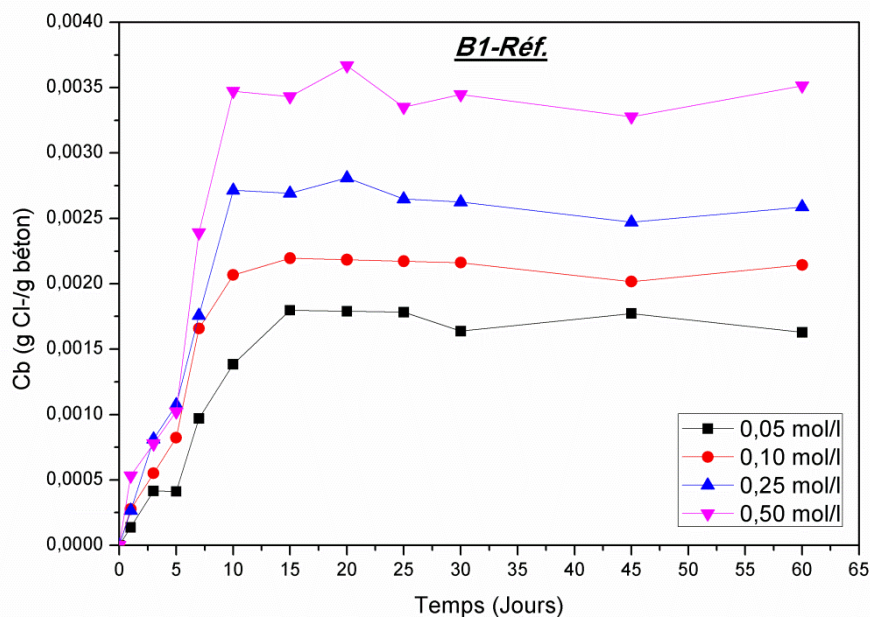


Figure V.4 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton référence (B1-Réf.)

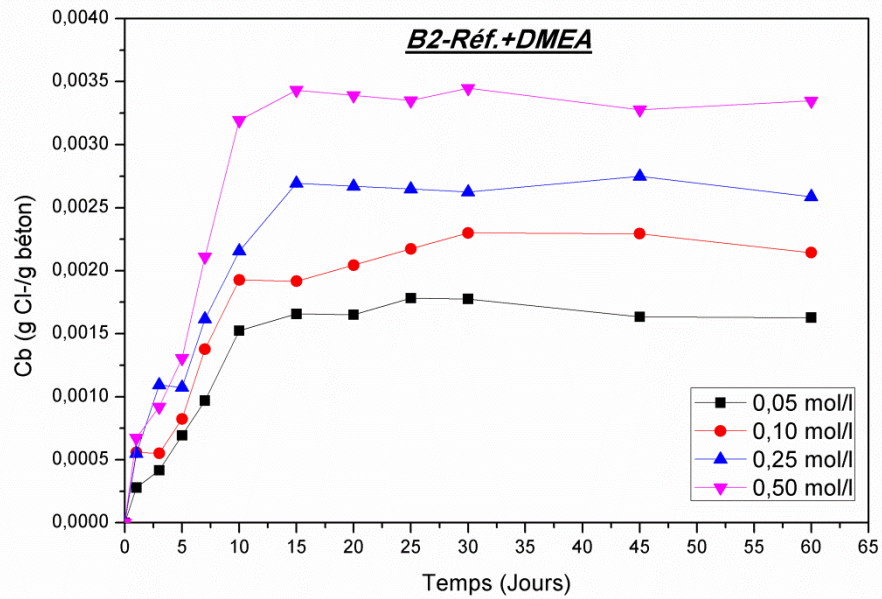


Figure V.5 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B2-Réf.+DMEA)

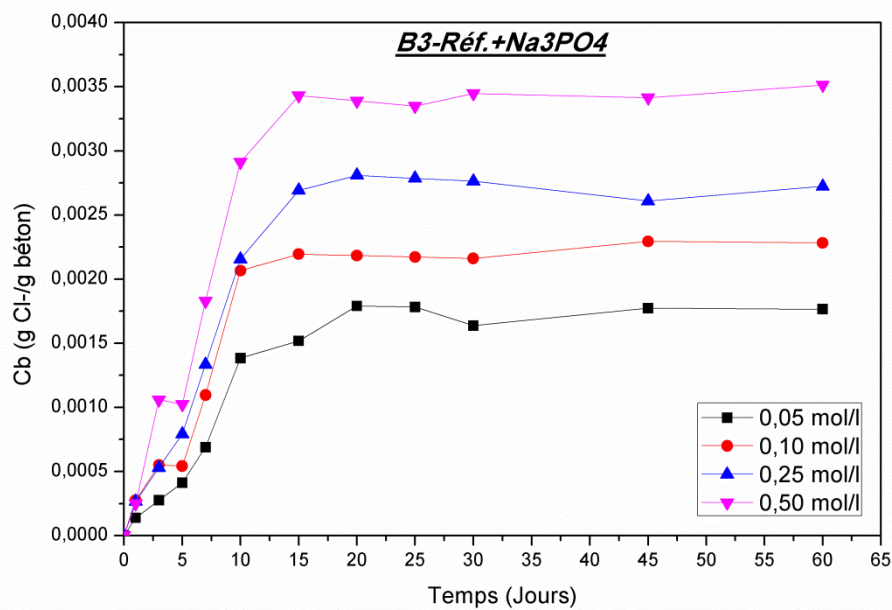


Figure V.6 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B3-Réf.+Na₃PO₄)

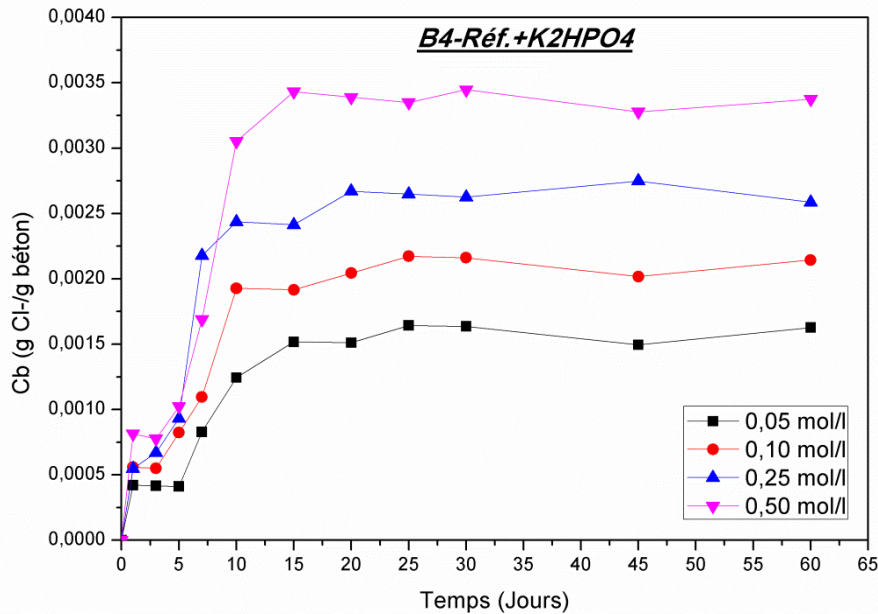


Figure V.7 : Cinétique de fixation des chlorures pour le béton (B2-Réf.+K₂HPO₄)

À partir de ces figures (V.4 au V.7), on peut constater une augmentation de la concentration en chlorures fixés durant les quinze (15) premiers jours. Au-delà, cette concentration est quasiment constante, l'équilibre semble être atteint.

Ces résultats montrent également que la fixation des chlorures par la matrice cimentaire augmente avec l'augmentation de la concentration en chlorures dans la solution initiale, ce qui confirme entre autres les résultats de (Nguyen 2006, Djerbi 2007, Tahlaiti 2010, Hassoune *et coll.* 2014). D'après (Nguyen 2006), la fixation des chlorures pour les grandes concentrations se déroule suivant un processus d'adsorption multicouche suite à la présence des charges électriques sur les surfaces des hydrates, notamment les C-S-H qui sont à l'origine de formation d'une double couche, dans laquelle il existe un certain nombre de sites d'échange. Tandis qu'aux faibles concentrations, cet auteur suppose une adsorption monocouche des chlorures sur la matrice cimentaire.

Afin de mieux exploiter ces résultats expérimentaux, nous avons tracé les courbes d'isothermes d'interaction pour les quatre concentrations en chlorures étudiées : 0,05, 0,1, 0,25 et 0,5 mol/l. En effet, le taux des chlorures fixés est en fonction de la concentration en chlorures libres (Nguyen 2014), cette relation a été décrite selon trois principaux modèles. Il s'agit de l'isotherme linéaire, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir; l'ensemble de ces modèles sont présentés dans le chapitre I.

Pour notre cas, la relation de Freundlich exprimée selon la formule (V.1) et représentée par la figure V.8, est la mieux adaptée aux résultats expérimentaux pour les quatre types du béton testé eu égard aux valeurs des coefficients de corrélation obtenus (Tableau V-4).

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (V.1)$$

où : C_b et C_f : représentent respectivement, la concentration des chlorures liés et libres.

α , β : sont des constantes ajustées en fonction des résultats expérimentaux.

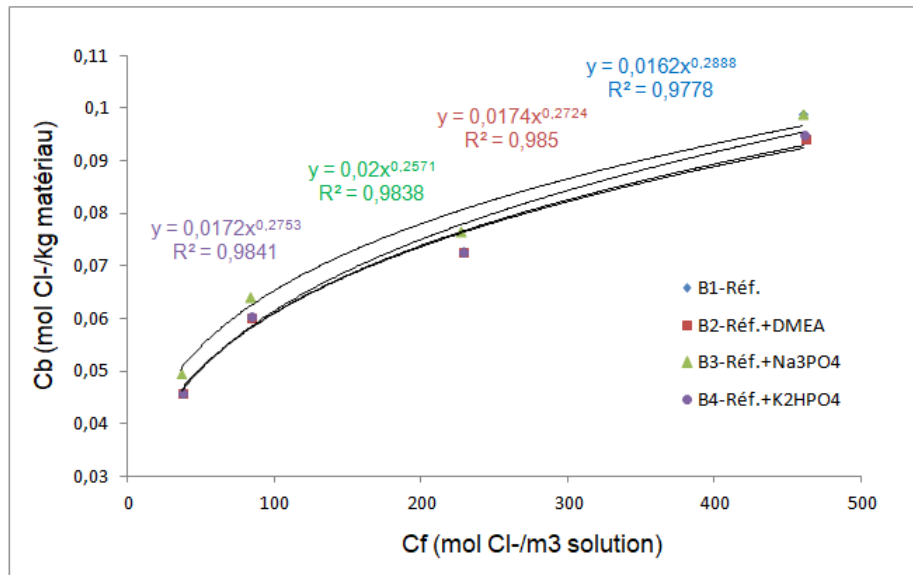


Figure V.8 : Isothermes d'interaction expérimentales et modélisées selon le modèle de "Freundlich", obtenues pour les quatre bétons testés

Les paramètres des isothermes d'interaction relevés de cette figure sont résumés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Simulation des courbes d'isotherme d'interaction, paramètres d'ajustement

Type du béton	Expression de l'isotherme	R ²
B1-Réf.	$C_b = 0.0162C_f^{0.2888}$	0.978
B2-Réf.+DMEA	$C_b = 0.0174C_f^{0.2724}$	0.985
B3-Réf.+Na₃PO₄	$C_b = 0.0200C_f^{0.2571}$	0.984
B4-Réf.+K₂HPO₄	$C_b = 0.0172C_f^{0.2753}$	0.984

On peut constater à partir de ces résultats que, la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire, n'est pas très influencée par la présence des inhibiteurs de corrosion testés dans la présente étude (DMEA, Na₃PO₄ et K₂HPO₄). Une très légère différence a été constatée qui pourrait être due aux incertitudes de mesures. En effet, la même formulation adoptée pour les quatre bétons testés, conduit à une production plus ou moins similaire des hydrates dans l'ensemble de ces bétons, particulièrement les C-S-H, et les C₃A responsable de la fixation physique et chimique des chlorures, respectivement. Cela pourrait conduire à une quantité de chlorures fixés relativement similaires dans les quatre bétons étudiés.

Il est à noter que les chlorures liés (fixés) ne participent pas à la corrosion de l'acier d'armatures dans le béton. Les chlorures libres qui restent dans la solution porale sont en principe la cause principale de la corrosion. Toutefois, ce point de vue a été très discuté par

la suite (Reddy *et coll.* 2002), ainsi, pour certaines estimations empiriques du seuil d'amorçage de corrosion, les chlorures liés interviennent dans le calcul.

V.3. Amorçage de la corrosion de l'acier dans le béton armé, et effet des inhibiteurs testés

V.3.1. Évaluation du temps d'initiation de la corrosion

V.3.1.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})

L'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) des armatures en acier au carbone mis en place dans les éprouvettes en béton sans et avec l'addition du DMEA, du Na_3PO_4 ou du K_2HPO_4 , en fonction de la durée d'exposition aux chlorures, est représentée sur la figure V.9.

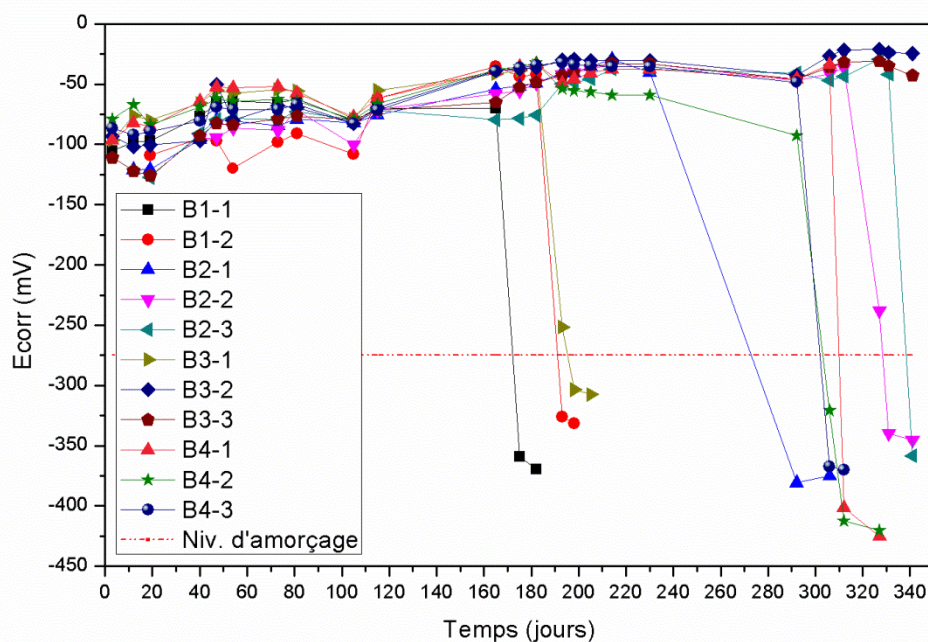


Figure V.9 : Évolution du potentiel de corrosion de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures

Du point de vue de la mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}), la méthodologie utilisée suggérait qu'il y ait initiation de la corrosion lorsque des chutes brutales des valeurs du potentiel mesuré, sont observées. Selon (Gusmano *et coll.* 1990, Abdel Aal *et coll.* 1995, RILEM TC 154-EMC 2003, Xu *et coll.* 2009, Linhua *et coll.* 2012, Garcia 2013), les chutes brutales du potentiel peuvent être attribuées à une dépassivation rapide de l'acier dans laquelle les conditions nécessaires à l'amorçage et à la propagation de la corrosion sont atteintes dans un délai court. En revanche, des chutes suivies d'un retour du potentiel de corrosion (E_{corr}) à sa valeur initiale sont attribuables à des étapes de dépassivation/repassivation dues, dans un premier temps, à la formation de piqûres métastables qui sont ensuite repassivées (Angst *et coll.* 2011). Cela justifie la nécessité de poursuivre les mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})

pendant quelques jours après une chute, afin de s'assurer que la valeur du potentiel ne remonte pas.

D'après la norme ASTM (ASTM C 876 1991), la corrosion est peut être également considérée comme active lorsque la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) mesurée franchi une certaine "limite", associées à une probabilité de corrosion de 90 %, soit $E_{\text{corr}} \leq -275$ mV vs. ECS. Cette dernière est présentée sur la figure (V.9) par une ligne horizontale de couleur rouge.

Les résultats représentés par la figure V.9 montrent que la durée d'exposition aux chlorures nécessaire pour l'initiation de la corrosion, déterminée à partir de la chute du potentiel de corrosion mesuré (E_{corr}), respectaient bien la notion de "limite" donnée par la norme ASTM. Alors, il convient d'appliquer cette valeur "limite" de ($E_{\text{corr}} = -275$ mV vs. ECS) comme un critère de détection de l'amorçage de la corrosion, dans le but de déterminer la concentration critique en chlorures (C_{crit}).

Le résumé des résultats du temps d'initiation de la corrosion relevés de la figure V.9, est présenté dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Temps d'initiation de la corrosion déterminé par les mesures du potentiel de corrosion

Type du béton	Béton de référence (Réf.), (B1)			Béton Réf. +0.125 mol/l en DMEA, (B2)			Béton Réf. +7.5*10 ⁻³ mol/l en Na ₃ PO ₄ , (B3)			Béton Réf. +2.5*10 ⁻³ mol/l en K ₂ HPO ₄ , (B4)			
	Nomenc.	B1-1	B1-2	B1-3	B2-1	B2-2	B2-3	B3-1	B3-2	B3-3	B4-1	B4-2	B4-3
Temps d'initiation (jours)	175	190	/	275	330	340	200	En cours de suivi			310	305	300

D'après ce tableau, on constate que la probabilité de la corrosion des armatures au sein du béton de référence (B1, sans inhibiteurs) est atteinte dans un délai relativement court par rapport aux autres bétons. D'ailleurs, le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'armature dans l'éprouvette (B1-1) atteint une valeur de -369 mV vs. ECS, au bout de 175 jours d'exposition aux chlorures; tandis que celui dans l'éprouvette (B1-2) atteint une valeur de -331 mV vs. ECS, au bout 190 jours. Les faibles valeurs du potentiel de corrosion sont expliquées par la destruction du film passif formé à la surface de l'acier grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton, conduisant à l'amorçage de la corrosion. On note ici que la troisième éprouvette du béton de référence (B1-3) a été écartée suite à une erreur de manipulation au laboratoire.

Les mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}) effectuées sur les éprouvettes en béton armé fabriquées avec l'incorporation du DMEA ou du K₂HPO₄ montrent une augmentation du temps nécessaire pour l'initiation de la corrosion. Pour ces éprouvettes, un minimum de 275 jours est nécessaire comparativement à 175 et 190 jours pour les éprouvettes de référence (B1-1) et B(1-2), respectivement. Pour une même formulation et même montage expérimental, la variation dans le temps d'initiation de la corrosion serait due

essentiellement à la présence des inhibiteurs de corrosion. Ces derniers peuvent modifier la qualité de l'interface acier/béton en raison de leur adsorption sur les surfaces métalliques.

D'autre part, on constate d'après ces résultats que l'amorçage de la corrosion est atteint au bout de 200 jours pour l'éprouvette (B3-1) contenant le Na_3PO_4 , par contre les deux autres éprouvettes du même type du béton (B3-2) et (B3-3); aucune chute du potentiel n'a été détectée jusqu'à présent (plus de 340 jours). Cela pourrait être expliqué par une arrivée accidentelle des chlorures directement à l'armature de l'éprouvette (B3-1), conduisant à sa dépassivation. Toutefois, l'amorçage de la corrosion dans le béton (B3) contenant le Na_3PO_4 sera poursuivi par les deux autres éprouvettes (B3-2) et (B3-3), afin de confirmer ce constat.

V.3.1.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)

L'évolution de la résistance de polarisation (R_p) des armatures dans les éprouvettes du béton sans et avec l'addition du DMEA, du Na_3PO_4 ou du K_2HPO_4 , en fonction de la durée d'exposition aux chlorures, est représentée par la figure V.10.

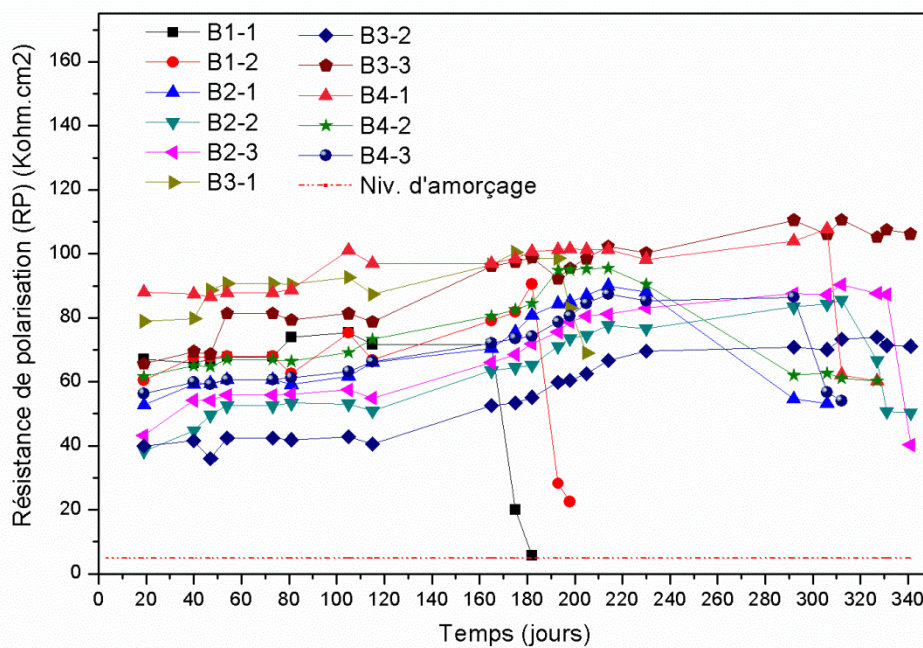


Figure V.10 : Évolution de la résistance de polarisation de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures

On note que les résultats sont présentés en résistance de polarisation (R_p) et n'ont pas été convertis en courant de corrosion (I_{corr}) comme pour les essais en solution, en raison de l'incertitude sur la valeur du paramètre B utilisée par l'équation de Stern-Geary, dans le cas du béton (Song 2000). Ce même type de représentation a été adopté dans plusieurs études (Trejo *et coll.* 2005, Paradis 2009, Vincent 2009, Garcia 2013).

Selon la norme (ASTM G5 1999), la corrosion était considérée comme active lorsque la résistance de polarisation était inférieure à une limite" de 5 kOhm.cm², cette limite est

représentée sur la figure (V.10) par une ligne horizontale de couleur rouge. Ainsi d'après (Paradis 2009, Vincent 2009, Garcia 2013), la corrosion peut être également considérée comme active lorsque une chute de la résistance de polarisation (R_p) est observée, ceci se traduit par la destruction de la couche passive formée à la surface de l'acier et le déclenchement du processus de corrosion.

Tel qu'il est montré dans la figure V.10, on constate que les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) initiales pour les armatures dans l'ensemble des bétons testés, sont comprises entre 40 et 90 kOhm.cm². Ces valeurs restent plus au moins constantes au cours du temps. En revanche, après une certaine durée d'exposition aux chlorures, une chute brutale de la résistance de polarisation (R_p) a été observée dans certaines éprouvettes. Cela se traduit par l'initiation de la corrosion de l'armature dans le béton de ces éprouvettes.

Au fur et à mesure de l'acquisition des données, il fut observé que la première éprouvette à initier la corrosion (B1-1) respectait bien la notion de "limite" de 5 kOhm.cm², en plus de montrer une chute brusque dans la mesure de la résistance de polarisation (R_p). Par contre, une chute de la valeur de la résistance de polarisation (R_p) mesurée dans le temps survient dans le cas du reste des éprouvettes indiquant l'initiation de la corrosion, sans que cette valeur atteigne la "limite" de 5 kOhm.cm². En conséquence, la notion de "limite" n'est pas systématiquement respectée, et l'initiation de la corrosion a préférablement été notée à la venue d'une chute brusque dans la mesure au lieu de se baser sur la "limite". C'est de cette manière et à ce moment que la concentration critique en ions chlorures a pu être mesurée.

Le résumé des résultats du temps d'initiation de la corrosion relevés de la figure V.10, est présenté dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Temps d'initiation de la corrosion déterminé par les mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)

Type du béton	Béton de référence (Réf.), (B1)			Béton Réf. +0.125 mol/l en DMEA, (B2)			Béton Réf. +7.5*10 ⁻³ mol/l en Na ₃ PO ₄ , (B3)			Béton Réf. +2.5*10 ⁻³ mol/l en K ₂ HPO ₄ , (B4)				
	Nomenc.	B1-1	B1-2	B1-3	B2-1	B2-2	B2-3	B3-1	B3-2	B3-3	B4-1	B4-2	B4-3	
Temps d'initiation (jours)		170	190	/	290	325	335	200	En cours de suivi			310	290	300

Les mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL) montrent des tendances similaires en ce qui concerne le temps d'amorçage de la corrosion par rapport aux mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}). En fait, les éprouvettes ayant un temps d'initiation plus important signifient qu'elles ont une meilleure résistance à l'initiation de la corrosion. En regardant ces résultats, l'ordre d'initiation de la corrosion des armatures dans les bétons étudiés est le suivant : (B1), (B4), (B2), puis le béton (B3) qui est en cours de suivi.

En se basant sur ces résultats, il est possible d'affirmer que la présence des inhibiteurs de corrosion testés dans la présente étude comme adjuvants dans le béton frais, défavorise les réactions menant à la corrosion des armatures, et donc, la durabilité du béton armé est améliorée.

V.3.2. Détermination de la valeur de la concentration critique en chlorures "Ccrit"

Dès que les mesures de corrosion montraient un saut dans la mesure, ce qui est traduit par l'amorçage de la corrosion, nous avons procédé à la détermination de la concentration en chlorures au droit de l'armature (à environ 20 mm de profondeur) de l'éprouvette concernée. Cette concentration en chlorures est considérée comme la concentration critique (Ccrit) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier d'armature. La démarche entreprise pour la détermination de la concentration critique en ions chlorures (Ccrit) dans le béton est présentée en détail en Annexe D. et E.

Le Tableau V-7 résume les paramètres d'amorçage de la corrosion, et les valeurs de la concentration critique en chlorures (Ccrit) obtenues dans le cadre de cette étude.

Tableau V-7 : Paramètres d'amorçage, et valeurs de la concentration critique en chlorure (Ccrit) requises pour l'initiation de la corrosion des armatures dans les bétons étudiés

N° Eptte	Épaisseur d'enrob. (mm)	$E_{corr_initial}$ (mVvs.ECS)	E_{corr_final} (mVvs.ECS)	Rp_avant initiation (Kohm.cm ²)	Rp_finale (Kohm.cm ²)	Temps moyen d'amorçage (jours)	Ccrit (% Cl/masse du ciment)	
							Totaux	Libres
B1-1	22	-105,0	-369,5	71,6	5,7	170 à 175	0,65	0,60
B1-2	21	-109,2	-331,5	90,4	22,5	190	0,68	0,62
B2-1	20	-121,5	-375,0	88,0	53,1	275 à 290	0,90	0,83
B2-2	21	-95,3	-345,2	85,6	50,3	325 à 330	0,98	0,91
B2-3	22	-127,5	-358,5	87,2	40,3	335 à 340	0,94	0,88
B3-1	19	-96,5	-307,5	98,5	68,9	200	0,78	0,73
B3-2	20	-93,0	Corr. non détectée	Corr. non détectée	Corr. non détectée	En cours de suivi	En cours de suivi	
B3-3	20	-111,0	Corr. non détectée	Corr. non détectée	Corr. non détectée	En cours de suivi	En cours de suivi	
B4-1	21	-96,5	-425,2	107,6	60,3	310	0,87	0,79
B4-2	20	-89,0	-420,4	90,4	63,0	290 à 305	0,82	0,76
B4-3	20	-86,5	-370,2	86,4	64,1	300	0,89	0,82

D'après les résultats présentés dans le tableau V-7, on constate que la valeur la concentration critique en chlorures (Ccrit) requise pour l'initiation de la corrosion de l'armature dans le béton de référence (B1), exprimée en pourcentage des chlorures totaux par rapport à la masse

du ciment, est comprise entre 0,65 et 0,68 %. Ces valeurs sont dans l'ensemble en bon accord avec celles données par (Tomas 1996, Nygaard *et coll.* 2005, Garcia 2013, Bolzoni *et coll.* 2014, Rong *et coll.* 2016). En revanche, les valeurs de la (C_{crit}) obtenues dans le cadre de cette étude sont relativement supérieures à celles mesurées dans d'autres études, telles que celles réalisées par (Ann *et coll.* 2007, Tahlaiti 2010, Rouleau 2013, Soufi 2014). Ces auteurs ont estimé des valeurs de concentration critique (C_{crit}) variant entre 0,13 et 0,4%. Cette divergence est attribuée aux nombreux paramètres liés aux matériaux, aux milieux environnants, ainsi qu'à la méthode de détection utilisée. À titre d'exemple, (Tahlaiti 2010) et (Soufi 2014) ont utilisés la technique de l'impédance électrochimique (EIS) pour la détermination de l'amorçage de la corrosion qui est sensible à la moindre piqure sur la surface d'acier, contrairement aux mesures du potentiel de corrosion (E_{corr}) ou de la résistance de polarisation linéaire (RPL). Ces deux dernières techniques nécessitent plus du temps afin de détecter la corrosion.

Nous revenons sur l'exemple de prédiction de la durabilité de la structure en béton armé exposée aux chlorures, présenté en chapitre I. (figure I.10), et rappelé ici (figure V.11), on constate que la durabilité potentielle de cette structure est d'environ 70 ans, en considérant la valeur de la concentration critique en chlorures moyenne déterminée dans le présent travail ($C_{crit} = 0,66$). La durée de vie de cette structure a été estimée entre 25 et 85 ans (très large intervalle), selon les résultats de la littérature.

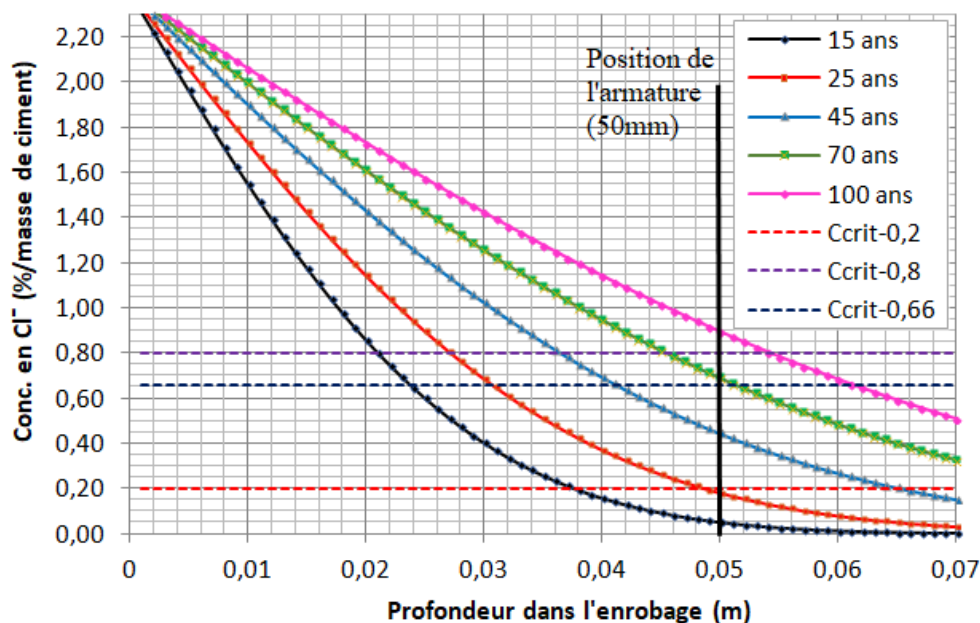


Figure V.11 : Profil de concentration en chlorures à la fin de la durée de vie souhaitée - Estimation de la durée de vie de l'ouvrage considéré

Les résultats présentés par le tableau V-7 montrent également que, l'amorçage de la corrosion de l'armature dans l'éprouvette (B3-1) est atteint au bout de 200 jours; une concentration seuil en chlorures de 0,78 % a été mesurée au voisinage de cette armature. En

plus d'une arrivée accidentelle des chlorures directement au droit de l'armature dans l'éprouvette (B3-1), l'augmentation de la (C_{crit}) dans cette éprouvette malgré une très faible prolongation du temps d'amorçage peut être également expliqué par l'épaisseur d'enrobage de cette armature qui est légèrement inférieure par rapport à celle mesurée dans les éprouvettes du béton de référence (B1-1) et (B1-2). Cela conduit à une accumulation plus rapide des chlorures au voisinage de l'armature dans l'éprouvette (B3-1). Ainsi, bien que la valeur de la (C_{crit}) dans l'éprouvette (B3-1) contenant le Na_3PO_4 a été constatée supérieure à celle dans le béton de référence, confirmant le pouvoir d'inhibition de ce composé, ce résultat est considéré comme contradictoire avec celui obtenu en solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton. Selon les résultats de l'étude en solution alcaline, le Na_3PO_4 présente une meilleure efficacité inhibitrice par rapport aux deux autres composés testés (DMEA et K_2HPO_4). Alors, l'amorçage de la corrosion dans ce béton (B3) doit être confirmé par les deux autres éprouvettes (B3-2) et (B3-3) qui n'ont pas encore arrivées à l'initiation de la corrosion. Dans ce cas, le temps d'amorçage de la corrosion sera encore plus lent, et en conséquence, la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) dans ce béton (B3) sera certainement plus élevée.

À la lumière de ces constats, on peut en conclure que l'incorporation de l'un des inhibiteurs de corrosion testés dans le cadre de cette étude (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) a eu son effet sur le temps d'initiation de la corrosion, en entraînant une augmentation de la valeur seuil en chlorures requise pour l'initiation de la corrosion. Ces composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) ont la capacité de renforcer la couche passive initialement formée grâce à la forte alcalinité de la solution des pores du béton, suite à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Dans ce cas, la couche passive sur la surface de l'acier devient plus stable, moins conductrice et plus résistante.

Par ailleurs, la comparaison des valeurs de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) obtenues, représentée par le tableau V-8, montre que le film passif formé sur la surface de l'acier dans le béton contenant le Na_3PO_4 (B3), semble le plus résistant en présence des chlorures par rapport au béton contenant le DMEA (B2) et celui contenant le K_2HPO_4 (B4), respectivement.

Tableau V-8: Durabilité potentielle des bétons considérés pour notre étude, comparaison des résultats

Type du béton	Réf. (B1)	Réf.+DMEA (B2)	Réf.+ Na_3PO_4 (B3)	Réf.+ K_2HPO_4 (B4)
C_{crit} moy. (% de Cl ⁻ /ciment)	0,66	0,94	Corrosion non détectée	0,86
Durée de vie potentielle moy./jours	180	325	En cours de suivi	300
Augmentation (%)	/	75	/	65

D'après ce tableau, la durabilité potentielle moyenne du béton de référence (B1) est estimée à 180 jours environ. Avec l'incorporation de l'un des trois inhibiteurs de corrosion testés dans

le cadre de cette étude, la durée de vie de ce béton est évaluée largement supérieure à celle déterminée en absence d'inhibiteurs; soit une augmentation entre 65 et 75 %, en utilisant le K_2HPO_4 ou le DMEA, respectivement. Ainsi, selon nos constats, cette augmentation sera plus élevée dans le cas du béton adjuvanté par le Na_3PO_4 qui est en cours de suivi. Cela révèle clairement que ces trois composés demeurent recommandés pour la protection du béton armé, contre la corrosion induites par les chlorures en environnement marin.

En outre, ces constats s'accordent bien avec ceux obtenus en solution simulant la solution interstitielle du béton, où une augmentation de durabilité de 50, 70 ou 100 % a été constatée en utilisant le K_2HPO_4 , le DMEA ou le Na_3PO_4 , respectivement (cf. Tableau IV-7 du chapitre IV.). Conséquemment, les essais en solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton et qui peuvent être réalisés en quelques jours, représentent une bonne alternative pour l'évaluation de l'effet des inhibiteurs de corrosion sur la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier de construction.

D'autre part, on note que l'ensemble des bétons étudiés présentent une durabilité potentielle faible (quelques centaines de jours), ils ne sont pas donc, recommandés pour résister à l'agression de l'eau de mer. Rappelons que le but de cette étude n'est pas de formuler des bétons résistants à des environnements marins; mais plutôt d'étudier l'amorçage de la corrosion et l'effet de l'addition de certains composés utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

V.4. Étude de la pénétrabilité du DMEA à travers le béton

En utilisant le montage expérimental montré dans la sous-section III.4.3. du chapitre III., le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que la densité du courant de corrosion (I_{corr}) des échantillons d'acier immergés dans la solution du compartiment aval (solution alcaline simulant la solution des pores du béton + 3 g/l du NaCl, "solution de contrôle"), sans et avec l'addition du DMEA en compartiment amont, à raison de 0,5 et 1,0 mol/l, ont été régulièrement mesurés.

La pénétration des molécules du DMEA est détectée lorsque la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr} , mV vs. ECS) mesuré dans le compartiment aval se décale vers des valeurs plus positives. Ainsi que, lorsque la valeur mesurée de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue au cours du temps. Selon nos résultats obtenus à propos de l'efficacité inhibitrice du DMEA, représentés en chapitre IV, ce comportement sera attribué principalement à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Cette technique d'analyse a été suivie également par (Jamil et coll. 2005, Shi et coll. 2017).

V.4.1. Mesures du potentiel de corrosion (E_{corr})

La figure V.12 montre l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) mesuré pour les échantillons d'acier immergé dans le compartiment aval.

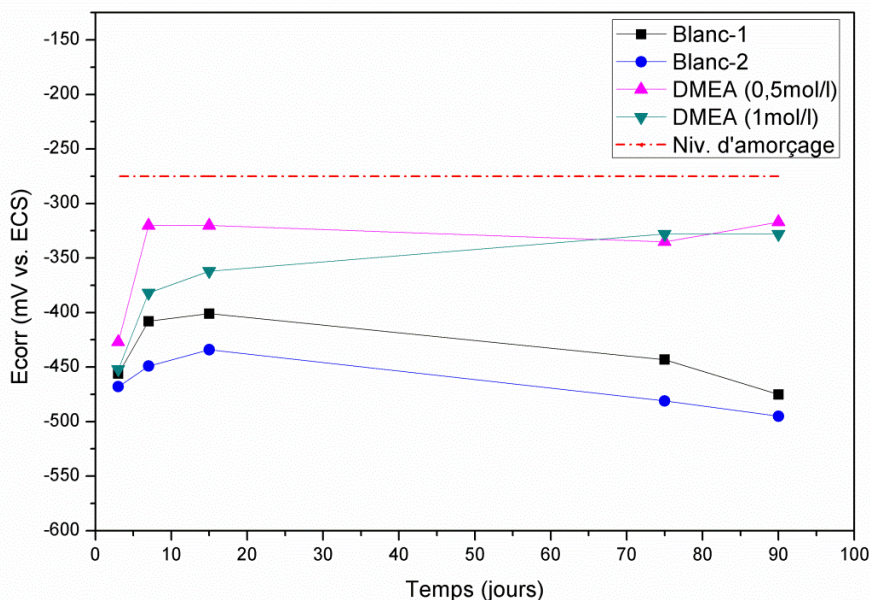


Figure V.12 : Évolution du (E_{corr}) des échantillons immergés dans la solution d'essai en présence et en absence du DMEA

On peut constater à partir cette figure que l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) a légèrement été modifiée en présence du DMEA par rapport à celle en absence de l'inhibiteur. Dans le cas de la solution du contrôle (sans inhibiteur), le potentiel de corrosion (E_{corr}) mesuré au cours du premier jour d'essai est d'environ -450 mV vs. (ECS). Ce dernier tend initialement à se déplacer très vite dans la direction anodique, et ensuite il revient lentement vers la partie cathodique. Ce comportement est probablement dû au blocage partiel de la surface d'acier exposée à la corrosion dans un premier temps, en raison de la formation d'un film passif qui est due à la forte alcalinité de la solution d'essai, et ainsi, à la présence de certaines précipitations de produits de corrosion sur la surface de l'acier, principalement des oxydes. Ces précipitations diminuent la surface du métal en contact direct avec les ions chlorures (Rehan 2003). Cependant, au cours du temps et en raison de la présence des chlorures, le potentiel de corrosion accuse une diminution progressive pour atteindre environ -480 mV vs. ECS au bout de 90 jours. Selon la norme (ASTM C 876 1991), cette valeur indique une corrosion très active de l'acier, qui est principalement liée à la présence des ions chlorures au voisinage de l'armature.

D'autre part, en présence du DMEA dans le compartiment amont du montage expérimental, le potentiel de corrosion (E_{corr}) a tendance de se déplacer rapidement dans la direction anodique, sans néanmoins atteindre la région de corrosion passive présentée sur la figure (V.12) par une ligne droite de couleur rouge. Ainsi, au cours du temps, le potentiel de

corrosion mesuré en présence du DMEA commence à se stabiliser aux alentours d'une valeur de -320 mV vs. ECS. Selon la norme (ASTM C 876 1991), cette valeur du potentiel (E_{corr}) confirme l'état actif de la corrosion de l'acier (Probabilité de corrosion >90 %); toutefois, la propagation de corrosion demeure légèrement faible à celle mesurée dans la solution de contrôle (sans inhibiteur). Selon nos résultats présentés en chapitre IV., le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques en présence du DMEA a été attribué à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Cela suggère que les molécules du DMEA sont capables de pénétrer à travers le disque du béton, pour atteindre la solution dans laquelle l'acier est immergé. Par suite, ces molécules s'adsorbent sur la surface métallique en empêchant les réactions de corrosion. En revanche, les valeurs du potentiel (E_{corr}) mesurées en présence du DMEA (autour de -320 mV vs. ECS), indique que la quantité des molécules inhibitrices diffusées à travers le béton est relativement faible, et incapable de maintenir la passivité de la surface de l'acier.

D'autre part, lorsque la concentration du DMEA augmente dans le compartiment amont de $0,5$ à $1,0$ mol/l, aucun effet significatif n'a été observé à propos de l'évolution du potentiel de corrosion. Cela indique clairement que l'inhibiteur testé est incapable de pénétrer à travers le béton en quantité suffisante pour protéger l'acier contre la corrosion, même en présence d'une concentration relativement élevée ($1,0$ mol/l).

V.4.2. Mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)

L'évolution au cours du temps de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) obtenue par (RPL) des échantillons d'acier immergés dans le compartiment aval, est représentée sur la figure V.13.

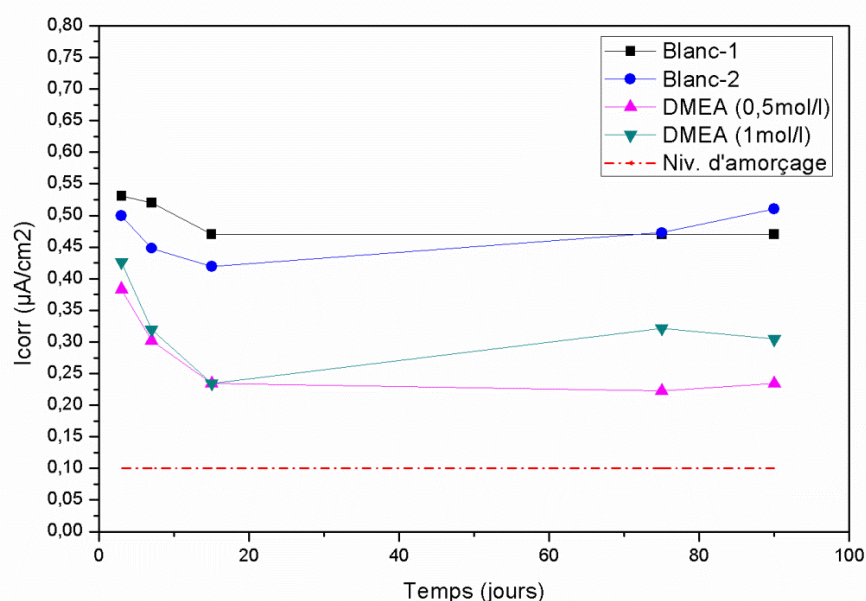


Figure V.13 : Évolution du courant de corrosion (I_{corr}) des échantillons immergés dans la solution d'essai en présence et en absence du DMEA

La tendance obtenue par les essais (RPL) est pratiquement similaire à celle du potentiel de corrosion (E_{corr}). Selon la figure (V.13), on constate qu'en absence du DMEA dans le compartiment amont (solutions du contrôle), les courants de corrosion (I_{corr}) diminuent durant une période initiale et atteignent des valeurs minimales au bout de 15 jours. Par suite, ces valeurs se stabilisent progressivement au cours du temps, pour atteindre une densité du courant de corrosion (I_{corr}) autour de $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, au bout de 90 jours. Cela pourrait être attribué à une stabilisation de la vitesse de corrosion de l'acier qui a lieu après une période d'initiation à la corrosion.

Un comportement identique a été constaté avec la présence du DMEA. Cependant, dans ce cas, la densité du courant de corrosion (I_{corr}) se stabilise autour d'une valeur de $0,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une concentration de $0,5 \text{ mol/l}$ en DMEA, et $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour $1,0 \text{ mol/l}$ en DMEA. D'après la recommandations (RILEM TC 154-EMC 2004), ces valeurs représentent un état de corrosion actif de l'acier. Toutefois, les valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) mesurées dans le cas de la présence du DMEA sont nettement inférieures à celles obtenues en absence du DMEA, révélant une diminution de la vitesse de corrosion suite à la présence des molécules inhibitrices pénétrées à travers le disque du béton. Néanmoins, cette pénétration demeure insuffisante pour maintenir l'acier dans un état passif.

V.4.3. Constats et discussion

Les résultats obtenus dans le présent travail montrent une faible protection contre la corrosion de l'acier au carbone suite à l'utilisation du DMEA comme inhibiteur migrateur. Bien qu'une augmentation du potentiel de corrosion (E_{corr}) et une diminution de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) ont été constatées en présence du DMEA, les valeurs mesurées restent dans le domaine de corrosion active. Cela suggère que la quantité des molécules inhibitrices diffusées à travers le disque du béton est relativement faible, et incapable de maintenir la passivité de la surface de l'acier en présence des chlorures. Cette faible pénétration pourrait être expliquée par la présence des molécules organiques dans les inhibiteurs à base d'AMA. Selon (Ormellese *et coll.* 2011, Shi *et coll.* 2017), ces molécules organiques interagissent avec les constituants de la matrice cimentaire, conduisant à la formation des dépôts de sels insolubles. Cela se traduit par une réduction de la porosité du béton et par conséquent une réduction de la pénétration de l'inhibiteur au cours du temps. Néanmoins, la réduction de la porosité du béton conduit également à la réduction de la pénétration des agents agressifs, ce qui entraîne une augmentation de la durabilité du béton armé exposé aux chlorures.

V.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré en premier lieu à la caractérisation des bétons étudiés et l'évaluation de l'effet du DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4 utilisés comme adjuvants, sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. En second lieu, une étude expérimentale sur l'initiation de la corrosion de l'acier d'armature dans le béton exposé aux chlorures, a été menée moyennant des techniques électrochimiques. Finalement, une étude sur l'efficacité du DMEA utilisé comme inhibiteur de corrosion migrateur à travers le béton durci a été présentée et discutée.

Les résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- La caractérisation des bétons utilisés montre que la présence du DMEA, du Na_3PO_4 ou du K_2HPO_4 dans l'eau de gâchage, n'a pas d'effets significatifs sur les performances du béton. Une légère diminution de la résistance à la compression à long terme a été constatée en présence de ces trois composés, qui peut être attribuée selon (Dhouibi *et coll.* 2003, Nahali 2015), à la disparition d'une partie des hydrates usuels du ciment et à la formation des composés phosphatés dans le cas des deux composés à base du phosphate. En outre, cette diminution de la résistance à la compression en présence du DMEA peut être expliquée par la présence des composants organiques dans le mélange qui interfère avec le processus d'hydratation du ciment (De Schutter *et coll.* 2004).

- L'étude de la diffusion des chlorures à travers les bétons utilisés permet de constater une légère diminution du coefficient de diffusion effectif des bétons contenant l'un des inhibiteurs de corrosion testés, par rapport à celui du béton de référence. Ceci peut s'expliquer par la formation d'autres composés tels que les dépôts de sels du calcium insolubles, résultant de la réaction des molécules inhibitrices avec la pâte du ciment. Ces dépôts de sels recouvrent une partie de la porosité du béton et bloquent par conséquent la diffusion des espèces chimiques.

- La détermination de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) revient à la détermination du temps d'initiation à la corrosion correspondant. Dans cette étude, la (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier d'armature dans le béton, est obtenue au tour d'une valeur moyenne de 0,66, exprimée en pourcentage (%) des chlorures totaux par rapport à la masse du ciment.

- L'utilisation des trois composés testés comme inhibiteurs de corrosion adjuvants (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) dans la présente étude permet l'augmentation de la valeur de la (C_{crit}), et par conséquent, une amélioration de la durabilité du béton armé exposé aux chlorures.

- Ainsi, il s'avère que la quantité des molécules inhibitrices du DMEA diffusées à travers le béton est relativement faible, lorsque l'application de ce dernier comme inhibiteur

migrateur. Cela se traduit par la réduction de la porosité du béton au cours du temps suite à la présence des molécules organiques de l'inhibiteur (De Schutter *et coll.* 2004). Toutefois, la réduction de la porosité du béton conduit également à la réduction de la pénétration des agents agressifs tels que les chlorures, ce qui entraîne une augmentation de la durabilité du béton armé.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

Les ions chlorures ont clairement été identifiés comme étant l'élément déclencheur du processus chimique menant à la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé exposées aux environnements marins ou aux sels de déverglaçage. Ce phénomène réduit de manière significative la durée de vie de ces structures. Pourtant, la corrosion ne peut avoir lieu que lorsqu'une quantité des chlorures atteint une valeur seuil au voisinage des armatures dite "concentration critique en chlorures, (Ccrit)". Dès lors, débutent la détérioration de la couche passive protectrice initialement formée à la surface d'acier grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton. Sur ces entrefaites, la corrosion s'amorce et commence la phase de sa propagation.

L'analyse bibliographique élaborée nous a permis de confirmer l'importance de la valeur de la concentration critique en chlorures (Ccrit), pour la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé exposées aux chlorures. Toutefois, cette quantité reste largement discutée, malgré l'importance du sujet. D'autre part, l'ajout de composés utilisés comme inhibiteurs de corrosion s'est avéré être un très bon moyen pour lutter contre la corrosion de l'acier dans le béton. Cependant, et malheureusement, très peu d'études ont été menées sur l'efficacité de ces produits en vue d'augmenter la valeur de la (Ccrit) requise pour l'initiation de la corrosion, dans le but d'améliorer la durabilité des structures en béton armé exposées aux environnements marins. De plus, les composés à base d'alkanolamine (AMA) sont de plus en plus utilisés actuellement comme inhibiteurs de corrosion, en raison de leur faible toxicité. En revanche, les résultats rapportés à propos de l'efficacité inhibitrice de ces produits dans le domaine du génie civil, ainsi que, leurs mécanismes d'action, sont souvent contradictoires et plusieurs questions restent sans réponses.

Dans ce contexte, cinq axes principaux nous ont semblé nécessaire de prendre en compte dans ce travail de recherche après notre revue de la littérature, et qui sont :

- l'étude de l'efficacité inhibitrice du DMEA, un composé à base d'AMA utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier de construction ;
- l'évaluation de la valeur de la concentration critique en ions chlorures (Ccrit) dans les conditions de notre laboratoire, afin de pouvoir mieux prédire la durabilité des structures en béton armé réalisées à base de matériaux locaux, et exposées au milieu marin méditerranéen de notre région ;
- l'étude de l'effet du DMEA ainsi que deux autres composés à base du phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur la valeur de la (Ccrit), dans le but d'améliorer la durabilité du béton armé face aux chlorures ;
- l'étude de l'effet de ces trois composés (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur les propriétés du béton à l'état frais et durci ;
- l'étude de l'efficacité inhibitrice du DMEA, utilisé comme inhibiteur migrateur sur la surface du béton durci.

Le premier point avait comme objectif d'évaluer l'efficacité inhibitrice du N,N'-Diméthylaminoéthanol "DMEA". Les résultats obtenus ont montré que ce composé permet de réduire considérablement la vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution alcaline chlorée du fait de son adsorption sur la surface métallique; en conduisant à la formation d'un film passif sur la surface de l'acier. Ce dernier est capable de renforcer la couche passive protectrice initialement formée grâce à la solution alcaline, afin de maintenir l'interface métal/solution dans un état passif même en présence des ions chlorures. L'efficacité inhibitrice du DMEA a augmenté avec l'augmentation de sa concentration en solution d'étude, et atteint une valeur maximale autour de 80 % pour une concentration optimale d'environ 0,125 mol/l ;

Par ailleurs, l'étude thermodynamique a montré que le DMEA conserve son efficacité inhibitrice même à des températures relativement élevées (à 55°C, température maximale enregistrée dans notre région, Tlemcen-Algérie). Ainsi, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que le processus d'adsorption des molécules inhibitrices du DMEA à la surface de l'acier au carbone est spontané, endothermique et pourrait être principalement attribué à la chimisorption. En outre, le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique a révélé que le DMEA agit principalement comme inhibiteur de corrosion de type-anodique, du fait du déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus positives ;

En ce qui concerne l'étude de l'amorçage de la corrosion, l'analyse des résultats obtenues en solution simulant la solution interstitielle du béton a montré que la valeur seuil en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier au carbone est d'environ 0,5, exprimée en rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Ainsi, l'incorporation des trois composés testés à des concentrations optimales a permis l'augmentation de la valeur de cette (C_{crit}), qui est estimée à 1,2, 1,4, ou 1,8, en utilisant le K_2HPO_4 , le DMEA ou le Na_3PO_4 , respectivement. Ce comportement pourrait être attribué au renforcement de la couche passive initialement formée grâce à la forte alcalinité de la solution d'étude, par les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique. Dans ce cas, le film formé à la surface de l'acier devient plus stable et plus résistant contre la corrosion de l'acier ;

L'étude de l'amorçage de la corrosion réalisée sur les éprouvettes en béton armé a permis de constater que le temps d'initiation à la corrosion des armatures dans le béton de référence est estimé à environ 180 jours. Cela se traduit par une chute brutale dans les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) ou de la résistance de polarisation (R_p) mesurés au cours d'essais. Les chutes brutales des valeurs mesurées peuvent être attribuées à une dépassivation rapide de l'acier dans laquelle les conditions nécessaires à l'amorçage de la corrosion sont atteintes dans un délai court. Il est été également constaté que l'initiation de la corrosion est peut être considérée comme active lorsque la valeur du (E_{corr}) franchi une certaine "limite" de -275 mV vs. ECS; donnée par la norme (ASTM C 876 1991). En revanche, la notion "limite" de la

valeur de la résistante de polarisation ($R_p = 5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), proposée par la norme (ASTM G5 1999) n'est pas systématiquement respectée dans notre cas. En conséquence, l'initiation de la corrosion a préférablement été notée à la venue d'une chute brusque dans la mesure du (R_p) au lieu de se baser sur la notion "limite". C'est de cette manière et à ce moment que la concentration critique en chlorures (C_{crit}) a pu être mesurée ;

Contrairement aux éprouvettes à base du béton de référence, les mesures électrochimiques effectuées sur les éprouvettes en béton armé fabriquées avec l'incorporation du DMEA, du K_2HPO_4 ou du Na_3PO_4 montrent une augmentation du temps d'initiation de la corrosion. Pour ces éprouvettes, un minimum de 275 jours est nécessaire pour l'amorçage de la corrosion de l'armature. Étant donné que, la même formulation du béton et le même montage expérimental ont été utilisés, la variation dans le temps d'initiation de la corrosion a été attribuée essentiellement à la présence des inhibiteurs de corrosion. Ces derniers peuvent modifier la qualité de l'interface acier/béton en raison de leur adsorption sur les surfaces métalliques ;

En outre, les éprouvettes ayant un temps d'initiation plus important signifient qu'elles ont une meilleure résistance à l'initiation de la corrosion. En regardant ces résultats, l'ordre d'initiation de la corrosion des armatures dans les bétons étudiés est le suivant : béton de référence (B1), béton de référence + K_2HPO_4 (B4), béton de référence +DMEA (B2), puis le béton de référence + Na_3PO_4 (B3) qui est en cours de suivi. Ces constats s'accordent bien avec ceux obtenus à partir de l'étude en solution simulant le béton. Conséquemment, les essais effectués en solution alcaline simulant la solution interstitielle du béton et qui peuvent être réalisés en quelques jours, représentent une bonne alternative pour l'évaluation de l'effet des inhibiteurs de corrosion sur la valeur (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'acier de construction.

D'autre part, la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion de l'armature dans le béton de référence, est estimée entre 0,65 et 0,68%, exprimée en pourcentage en masse d'ions chlorures totaux rapportée à la masse du ciment. La sensibilité des mesures réalisées est le seul facteur qui peut justifier cette faible variation; et comparativement aux résultats issus de la littérature, les valeurs de la (C_{crit}) obtenues dans le cadre de notre travail (0,65 à 0,68 % de la masse du ciment) présentent une gamme moins large. De plus, l'incorporation de l'un des inhibiteurs de corrosion testés dans le cadre de cette étude (DMEA, Na_3PO_4 et K_2HPO_4) a eu son effet, en entraînant une augmentation de la valeur de la concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion. En se basant sur ces résultats, il est possible d'affirmer que la présence de ces inhibiteurs comme adjuvants dans le béton frais, défavorise les réactions menant à la corrosion des armatures en présence des ions chlorures. Cela se traduit par une augmentation de la durabilité du béton armé exposé aux milieux marins.

Nous nous sommes attachés également à l'étude de l'effet du DMEA, du Na_3PO_4 et du K_2HPO_4 sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. Les résultats obtenus ont montré que la présence de ces trois composés dans l'eau de gâchage, n'a pas d'effets significatifs sur les performances du béton. Une légère diminution de la résistance à la compression à long terme (180 jours) a été constatée en présences de ces trois inhibiteurs, qui est peut être attribuée à la présence des composants organiques dans le mélange contenant le DMEA. Ces derniers pourrait interfère avec le processus d'hydratation du ciment (De Schutter et coll. 2004). Ainsi, selon (Nahali 2015), cette faible diminution de la résistance à la compression est peut être expliquée par disparition d'une partie des hydrates usuels du ciment et à la formation des composés phosphatés dans le cas des mélanges contenant l'un des deux composés à base du phosphate ;

L'étude de la diffusion des chlorures à travers les bétons étudiés a permis de constater une légère diminution du coefficient de diffusion effectif pour les bétons contenant l'un des trois inhibiteurs testés par rapport à celui du béton de référence. Ceci peut être expliquer selon (Jamil *et coll.* 2003, Nahali 2015, Shi *et coll.* 2017), par la formation d'autre composés tels que des dépôts de sels du calcium insolubles, résultants de la réaction des molécules inhibitrices avec la pâte du ciment. Ces dépôts de sels recouvrent une partie de la porosité du béton et bloquent par conséquent la diffusion des ions chlorures ;

En fin, les résultats saillants dégagés de l'étude de la pénétration du DMEA, ont indiqué que la quantité des molécules inhibitrices ayant diffusées à travers le béton est relativement faible, lorsque l'application de ce dernier comme inhibiteur migrateur. Cela pourrait être expliqué selon (Ormellese et coll. 2011), par la réduction de la porosité du béton au cours du temps, suite à la formation des dépôt de sels, résultants de la réaction des molécules organiques de l'inhibiteur avec les constituants de la matrice cimentaire. Alors, bien que l'efficacité inhibitrice approuvée du DMEA comme adjuvant, ce composé n'est pas recommandé à être utiliser comme inhibiteur migrateur.

PERSPECTIVES

Les travaux menés à bien au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant ainsi la voie à plusieurs perspectives qui pourraient conduire à de nouvelles recherches sur le phénomène de la corrosion des armatures dans le béton :

D'abord, il est important de mentionner que les conclusions présentées dans ce travail reposent sur des manipulations effectuées en laboratoire, dont les échantillons étaient placés dans un environnement contrôlé. Dans le cadre d'une recherche ultérieure, il serait intéressant de rétablir cette expérience dans un environnement naturel présentant les conditions réelles des ouvrages en béton armé exposé au milieu marin. Cela permettrait de valider ou compléter les présents résultats ;

Il serait également nécessaire d'étendre cette étude réalisée sur des bétons ordinaires à d'autres types du béton tels que les BHP et les BAP afin de caractériser leurs comportements à la corrosion en tant que matériaux de plus en plus utilisés dans les ouvrages de génie civil. Ainsi, à la base de ces résultats, il faut penser à la formulation des bétons compatibles avec l'environnement marin ;

Malgré les grands progrès qui ont été réalisés à propos de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en utilisant différentes méthodes électrochimiques, la combinaison des techniques d'analyse de surface telles que le MEB, DRX, etc., serait indispensable afin de fournir des informations sur la morphologie et la composition élémentaire de l'interface acier/béton suite à la présence des inhibiteurs de corrosion ;

Du point de vue modélisation, l'élaboration d'un modèle de prédiction de la durabilité des structures en béton armé exposés aux chlorures serait nécessaire. Sa validation peut être envisagée par les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude, ainsi que par ceux trouvés dans le cadre d'autres projets réalisés sur le béton de référence mis au point par notre équipe de recherche ;

Finalement, la pénétration des chlorures et la carbonatation sont les mécanismes prédominants régissant la durée de vie du béton armé; il serait donc pertinent d'effectuer un programmes expérimental permettant la prédiction de la durabilité des structures en béton armé soumises à des sollicitations couplées carbonatation-chlorures.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., et Sbd-El-khalek D.E. "Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO_3 calcareous deposits", *Desalination*, 2008, Vol. 230, pp. 314-328
- Abdel Aal M.S., Wahdan M.H., et Gomma G.K. "Influence of Fe^{2+} ion on the corrosion of carbon steel", *Materials Chemistry and Physics*, 1995, Vol. 39, pp. 290-297
- Abdelhaleem S.M., Abdelwanees S., Abdelaal E.E., et Diab A. "Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions", *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, pp. 292-302
- ACI "ACI committee 222, corrosion of metal in concrete", *Journal Proceedings*, 1985, Vol. 82, pp. 3-32
- Ahmed S. "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction – a review.", *Cement and Concrete Composites*, 2003, Vol. 25, pp. 459-571
- Al Hajjar H. "Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France 2008, 228 p.
- Alonso M.C., Andrade C., Castellote M., et Casto P. "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar", *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 30, pp. 1047-1055
- Alonso M.C., et Andrade M.C. "The electrochemical behaviour of steel reinforcements in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions in relation to stress corrosion cracking", *Corrosion Science*, 1989, Vol. 29, pp. 1129-1139
- Alonso M.C., Castellote M., et Andrade C. "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements", *Electrochimica Acta*, 2002, Vol. 47, pp. 3469-3481
- Amaral S.T., et Muller I.L. "Passivation of pure iron in alkaline solution containing silicate and sulphate-Galvanostatic and Potentiostatic studies", *Corrosion Science*, 1999, Vol. 41, pp. 747-758
- Ameer M.A., et Fekry A.M. "Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, Vol. 35, pp. 11387-11396
- Amiri O., Ait-Mokhtar A., Dumargue P., et Touchard G. "Electrochemical modeling of chloride migration in cement based materials: Part I: Theoretical basis at microscopic scale", *Electrochimica Acta*, 2001, Vol. 46, pp. 1267-1275
- Andrade C. "Calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic diffusion measurements", *Cement and Concrete Research*, 1993, Vol. 23, pp. 724-742
- Andrade C., Alonso C., Acha M., et Malric B. "Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete", *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol. 22, pp. 869-881
- Andrade C., et Alonso M.C. "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site", *Construction and Building Materials*, 1996, Vol. 10, pp. 315-328

- Andrade C., Alonso M.C., et Sarria J. "Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere", *Cement and Concrete Composites*, 2002, Vol. 24, pp. 55-64
- Andrade C., et Gonzalez J.A. "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements", *Materials and Corrosion*, 1978, Vol. 29, pp. 515-519
- Andrade C., Soler L., et Novoa X.L. "Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete", *Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research*, 1995, Vol. 2, pp. 843-855
- Andreani S., Znini M., Majidi L., Hammouti B., Costa J., et Muselli A. "Study of corrosion inhibition for mild steel in hydrochloric acid solution by Limbarda Crithmoides (L.) Essential Oil of Corsica", *Journal of Materials and Environmental Science*, 2016, Vol. 07, pp. 187-195
- Anejjar A., Salgh R., Zarrouk A., Zarrok H., Benali O., et Hammouti B. "Investigation of inhibition by 6-bromo-3-nitroso-2- phenylimidazol[1,2-a]pyridine of the corrosion of C38 steel in 1 M HCl", *Research on Chemical Intermediates*, 2015, Vol. 41, pp. 913-925
- Angst U., Boschmann C., Wagner M., et Elsener B. "Experimental protocol to determine the chloride threshold value for corrosion in samples taken from reinforced concrete structures", *Journal of Visualized Experiments*, 2017, Vol. 126, pp. 1-11
- Angst U., Elsener B., Larsen K., et Vennesland O. "Critical chloride content in reinforced concrete – A review", *Cement and Concrete Research*, 2009, Vol. 39, pp. 1122-1138
- Angst U.M., Elsener B., Larsen K., et Qystein V.U.M. "Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values", *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, pp. 1451-1464
- Ann K.Y., et Song H.W. "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", *Corrosion Science*, 2007, Vol. 49, pp. 4113-4133
- Arab S.T., et Emran K., M. "Effect of temperature on the corrosion inhibition of iron base metallic glass alloy in neutral solutions", *Bulletin of Electrochemistry*, 2005, Vol. 21, pp. 513-525
- ASCE "American Society of Civil Engineers. Report card for America's infrastructure , USA, 16 p.", 2017
- ASCE "American Society of Civil Engineers. Report card for America's infrastructure , USA, 74 p.", 2013
- Ashassi H.S., Shaabani B., et Seifzadeh D. "Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid", *Applied Surface Science*, 2005, Vol. 239, pp. 154-164
- Assouli B., Simescu F., Debicki G., et Idrissi H. "Detection and identification of concrete cracking during corrosion of reinforced concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques", *NDT & E International*, 2005, Vol. 38, pp. 682-689
- Augst U., Elsener B., Larsen K., et Vennesland P. "Critical chloride content in reinforced concrete - A review", *Cement and Concrete Research*, 2009, Vol. 39, pp. 1122-1139
- Bamforth P.B. "The derivation of input data for modelling chloride ingress from eight-years UK coastal exposure trials", *Magazine of Concrete Research*, 1999, Vol. 51, pp. 87-96

- Baroghel-Bounny "Experimental investigations on binding of chloride in cimentitious materials, In Proceedings of the International RILEM workshop: Chloride penetration into concrete", 1995
- Baroghel-Bounny V., Capra B., et Laurens S. "La durabilité des armatures et du béton d'enrobage", La durabilité des bétons, Presses de l'EPNC, Paris, France, 2008, Vol., pp. 51-135
- Bayoumi F.M., et Ghanem W.A. "Corrosion inhibition of mild steel using naphthalene disulfonic acid", Materials Letters, 2005, Vol. 59, pp. 3806-3809
- Beaudoin J.J., Ramachandran V.S., et Feldman R.F. "Interaction of chloride and C-S-H", Cement and Concrete Research, 1990, Vol. 20, pp. 875-833
- Beaudoin P.E. "Obtaining Effective Half-Cell Potential Measurements in Reinforced Concrete Structures", Construction Technology Update No 18. 1998, p.
- Behpour M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M., Hamadianian M., et Gandomi A. "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution", Corrosion Science, 2008, Vol. 50, pp. 2172-2181
- Bellal Y. "Protection d'acier de construction vis-à-vis de la corrosion par des dérivés iminiques", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif 2011, 82 p.
- Ben Fradj A. "Transfert dans les bétons non saturés : Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique", Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France 2009, 189 p.
- Benali O., Larabi L., Traisnel M., Gengembre L., et Harek Y. "Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄", Applied Surface Science, 2007, Vol. 253, pp. 6130-6139
- Bentiss F., Traisnel M., Chaïbi N., Mernari B., Vezin H., et Lagrenée M. "2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure", Corrosion Science, 2002, Vol. 44, pp. 2271-2289
- Bentiss F., Traisnel M., et Lagrenée M. "The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media", Corrosion Science, 2000, Vol. 42, pp. 127-146
- Bentur A., Diamond S., et Berke N. "Steel corrosion in concrete - Fundamentals and civil engineering practice", E & FN Spon. 1997, 201 p.
- Berke N.S., Hicks M.C., et Tournay P.G. "Evaluation of concrete corrosion inhibitors", In: Proceedings of the 12th international corrosion congress (ICC). Houston, Texas, USA, 1993, Vol., pp. 74-78
- Berke N.S., et Sundberg K.M. "The effects of calcium nitrite and microsilica admixtures on corrosion resistance of steel in concrete", International Concrete Abstracts Portal, 1990, Vol. 122, pp. 265-280
- Bertolini L., Bernhard E., Pedeferra P., et Polder R. "Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd edition, Germany". 2004, 434 p.

- Bertolini L., et Redaelli "Depassivation of steel reinforcement in case of pitting corrosion: detection techniques for laboratory studies", *Materials and Corrosion*, 2009, Vol. 60, pp. 608-616
- Bockris J.O.M., Scharifker B.R., et Carbajal J.L. "Concentration and potential dependence of the adsorption of thiourea and thiocyanate on iron surfaces", *Electrochimica Acta*, 1987, Vol. 32, pp. 799-809
- Bolzoni F., Brenna A., Fumagalli G., Goidanich S., Lazzari L., Ormellese M., et Pedeferra P. "Experiences on corrosion inhibitors for reinforced concrete", *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 2014, Vol. 3, pp. 254-278
- Bommersbach P. "Evolution of the properties of a corrosion-inhibiting film under the influence of temperature and hydrodynamic conditions: characterization by electrochemical techniques", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France 2005, 154 p.
- Boukli Hacene S.M.A. "Contribution à l'étude des résistances caractéristiques des bétons de la région de Tlemcen", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2010, 193 p.
- Bouteiller V., Cremona C., Baroghel-Bouny V., et Maloula A. "Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time", *Cement and Concrete Research*, 2013, Vol. 42, pp. 1456-1467
- Breit W. "Critical chloride content : investigations of steel in alkaline chloride solutions", *Materials and Corrosion*, 1998, Vol. 49, pp. 539-550
- Brevet P., Friant G., Brygo Y., et Frémery Y. "Corrosivité des matériaux de remblais d'origine industrielle vis-à-vis des armatures métalliques", *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 1987, Vol. réf 3171, pp. 53-95
- Brown M.C. "Effect of inhibitive admixtures on Material properties of concrete", *ACI Materials Journals*, 2001, Vol. 98, pp. 240-250
- Byfors K., Hanson C.M., et Tritthart J. "Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding", *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol. 16, pp. 760-770
- Cabrera J.G., et Al-Hasan A.S. "Performance properties of concrete repair materials", *Construction and Building Materials*, 1997, Vol. 11, pp. 283-290
- Cafferty E.M. "Introduction to Corrosion Science", Springer Science Business Media, 2010, Vol. 12, pp. 357-402
- Cai J., Chen C., et Liu J. "Corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution in presence of 1-dihydroxyethylamino-3-dipropylamino-2-propanol as corrosion inhibitor", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2014, Vol. 49, pp. 66-72
- Castellote M., Andrade C., et Alonso M.C. "Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and the non-stationary diffusion coefficient values", *Corrosion Science*, 2002, Vol. 44, pp. 2409-2424
- Cherif R., Hamami A.A., Ait-Mokhtar A., et Meusnier J.F. "Study of the pore solution and the microstructure of mineral additions blended cement pastes", *Energy Procedia*, 2017, Vol. 139, pp. 584-589

- David D., Joann B., Matthew O.R., Lihua X., et Jianxin J. "Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars", *ACI Materials Journals*, 2009, Vol. 106, pp. 176-183
- De Schutter G., et Luo L. "Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties", *Construction and Building Materials*, 2004, Vol. 18, pp. 483-489
- Deby F.M. "Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul sabatier, France 2008, 183 p.
- Dehwah H.A.F., Maslehuddin M., et Austin S.A. "Long-term effect of sulfate ions and associated cations on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concrete", *Cement and Concrete Composites*, 2002, Vol. 24, pp. 17-25
- Dekoster M. "Étude du comportement mécanique des structures en béton armé dégradé par la corrosion", Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France 2003, 177 p.
- Dhouibi L., Triki E., Salta M., Rodrigues P., et Raharinaivo A. "Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite", *Materials and Structures*, 2003, Vol. 36, pp. 530-540
- Dimitrios B., et Luping T. "The influence of reinforcement steel surface condition on initiation of chloride induced corrosion", *Materials and Structures*, 2015, Vol. 48, pp. 2641-2658
- Djerbi A. "Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlorure des bétons", Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France 2007, 201 p.
- Donahue F.M., et Nobe K. "Theory of organic corrosion inhibitors, Adsorption and Linear Free Energy Relationships", *Journal of The Electrochemical Society*, 1965, Vol. 112, pp. 886-891
- Ebenso E.E., Kabanda M.M., Murulana L.C., Singh A.K., et Shukla S.K. "Electrochemical and quantum chemical investigation of some azine and thiazine dyes as potential corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, Vol. 51, pp. 12940-12958
- Eichler T., Isecke B., et Babler R. "Investigations on the re-passivation of carbon steel in chloride containing concrete in consequence of cathodic polarization", *Materials and Structures*, 2009, Vol. 60, pp. 119-129
- Elkadi L., Mernari B., Traisnel M., Bentiss F., et Lagrenée M. "The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media", *Corrosion Science*, 2000, Vol. 42, pp. 703-719
- Elsener B. "Corrosion inhibitors for steel in concrete_State of the art report, Leeds, United Kingdom", Maney Publishing. 2001, 80 p.
- Etteyeb N., Dhouibi L., Sanchez M., Alonso M.C., Andrade C., et Triki E. "Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components", *Journal of Materials Science*, 2007, Vol. 52, pp. 4721-4730
- Etteyeb N., Dhouibi L., Takenouti H., et Triki E. "Protection of reinforcement steel corrosion by phenyl phosphonic acid pre-treatment PART I: Tests in solutions simulating the electrolyte in the pores of fresh concrete", *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol. 55, pp. 241-249

- Etteyeb N., Sanchez M., Dhouibi L., Alonso M.C., Takenouti H., et Triki E. "Effectiveness of pretreatment method to hinder rebar corrosion in concrete", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2010, Vol. 45, pp. 435-441
- Fei L.F., Hu J., Wei J.X., Yu Q.J., et Chen Z.S. "Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor", *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 70, pp. 43-53
- Ferreira E.S., Giacomelli C., Giacomelli F.C., et Spinelli A. "Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel", *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 83, pp. 129-134
- FHWA "Corrosion costs and preventive strategies in the United States, , FHWA-RD-01-156, USA, 16 p.", 2002
- Fiaud C. "Inhibiteur de corrosion, Université Pierre et Marie Curie, ENSC, Paris. Technique de l'ingénieur, Traité corrosion - Vieillessement, 14 p.", 2006
- Figueira R.B., Sadowski A., Melo A.P., et Pereira E.V. "Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions: The influence of surface finishing and pH", *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 141, pp. 183-200
- Frederiksen J.M. "On the need for more precise threshold values for chloride initiated corrosion", *Materials and Corrosion*, 2009, Vol. 60, pp. 597-601
- Freire L., Novoa X.R., Montemor M.F., et Carmezim M.J. "Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by application of anodic potentials", *Materials Chemistry and Physics*, 2009, Vol. 114, pp. 962-972
- Gabrielli C. "Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur, fascicule P : 2 210". 1994, p.
- Gabrielli C., et Keddam M. "Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques en regime sinusoidal", *Electrochimica Acta*, 1974, Vol. 19, pp. 355-362
- Gaidis J.M. "Chemistry of corrosion inhibitors", *Cement and Concrete Composites*, 2004, Vol. 26, pp. 181-189
- Garcia V. "Contribution à l'étude du taux de chlorures pour l'amorçage de la corrosion des armatures du béton armé", Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France 2013, 261 p.
- Ghazouani T., Hmamou D., Meddeb E., Salghi R., et Benali O. "Antioxidant activity and effect of quince pulp extract on the corrosion of C-steel in 1M HCl", *Research on Chemical Intermediates*, 2015, Vol. 41, pp. 7463-7480
- Gherbi N. "Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels", Thèse de Doctorat, Université de Contantine 2008, 163 p.
- Ghods P., Isgor O.B., McRae G., et Miller T. "The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement", *Cement and Concrete Composites*, 2009, Vol. 31, pp. 2-11
- Glass G.K., Reddy B., et Buenfled N.R. "The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete", *Corrosion Science*, 2000, Vol. 42, pp. 2013-2021

- Glass G.K., Wang Y., et Buenfled N.R. "An investigation of experimental methods used to determine free and total chloride contents", *Cement and Concrete Research*, 1996, Vol. 26, pp. 1443-1449
- Goni S., et Andrade C. "Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides", *Cement and Concrete Research*, 1990, Vol. 20, pp. 525-539
- GranDuBé "GranDuBé, Grandeurs associées à la durabilité des bétons, Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France". 2007, 437 p.
- Guojian L., Yunsheng Z., Ziwei N., et Ran H. "Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution", *Construction and Building Materials*, 2016, Vol. 115, pp. 1-5
- Gusmano G., Traversa E., simoncelli C., et Cigna R. "Effect of service conditons on corrosion performance of alloy CN 108 tubes in MSF desalinators", *Materials Chemistry and Physics*, 1990, Vol. 24, pp. 457-471
- Hassan H.H. "Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments", *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 53, pp. 1722-1730
- Hassoune M. "Etude de la durabilité du béton au contact du milieu marin : effet du rapport E/C", *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen* 2012, 89 p.
- Hassoune M., Bezzar A., Sail L., et Ghomari F. "Corrosion inhibition of carbon steel by N,N'-Dimethylaminoethanol in simulated concrete pore solution contaminated with NaCl", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, Vol. 32, pp. 68-90
- Hassoune M., Ghomari F., Khelidj A., Bezzar A., et Touil B. "Influence of composition and cure parameters on the diffusivity of concretes based on local materials", *Nature & Technologie. A- Sciences fondamentales et Engineering*, 2014, Vol. 10, pp. 02-09
- Henry D., Baroguel-Bouny V., et Chaussadent T. "Evaluation of chloride penetration into concrete by various methods", *Proceedings of the 2nd RILEM Workshop "Testing and modelling chloride ingress into concrete"*, 2000, Vol., pp. 471-486
- Hope B.B. "Corrosion Inhibitors for Use in Concrete", *Materials Journal*, 1989, Vol. 86, pp. 602-608
- Hope B.B., et Ip A.K.C. "Chloride corrosion threshold in concrete", *ACI Materials Journals*, 1987, Vol., pp. 306-314
- Hu Q., Qui Y.B., Guo X.P., et J.Y. H. "Crevice corrosion of Q235 carbon steel in a solution of NaHCO₃ and NaCl", *Corrosion Science*, 2010, Vol. 52, pp. 1205-1212
- Hui Y., Kuang-Tsan K.C., et Lietai Y. "Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions", *Construction and Building Materials*, 2012, Vol. 26, pp. 723-729
- Hussain S.E., Rasheeduzzafar A., Al-Musallam A., et Al-Gahtani "Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete", *Cement and Concrete Research*, 1995, Vol. 25, pp. 1543-1555
- Jamil H.E., Montemor M.F., Boulif R., Shriiri A., et Ferreira M.G.S. "An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete", *Electrochimica Acta*, 2003, Vol. 48, pp. 3509-3518

- Jamil H.E., Shrirri A., Boulif R., Bastos C., Montemor M.F., et Ferreira M.G.S. "Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel", *Electrochimica Acta*, 2004, Vol. 49, pp. 2753-2760
- Jamil H.E., Shrirri A., Boulif R., Montemor M.F., et Ferreira M.G.S. "Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor", *Cement and Concrete Composites*, 2005, Vol. 27, pp. 671-678
- Jinxia X., Linhua J., Weilun W., et Yu J. "Influence of CaCl₂ and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete", *Construction and Building Materials*, 2011, Vol. 25, pp. 663-669
- John D.G., DSeanson P.C., et Dawson J.L. "Use of AC impedance Technique in studies on steel in concrete in immersed conditions", *British Corrosion Journal*, 1981, Vol. 16, pp. 102-106
- Joiret S., Keddou M., Novoa X.L., Pérez M.C., Rangel C., et Take. "Use of EIS, ringdisk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH", *Cement and Concrete Composites*, 2002, Vol. 24, pp. 7-15
- Jyothi S., et Ravichandran J. "Luffa aegyptiaca leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, Vol. 28, pp. 2347-2363
- Kairi N.I., et kassim J. "The Effect of Temperature on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Solution by Curcuma Longa Extract", *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, Vol. 8, pp. 7138-7155
- Kayali O.A., et Haque M.N. "The Cl⁻/OH⁻ ratio in chloride contaminated concrete - a most important criterion", *Magazine of Concrete Research*, 1995, Vol. 47, pp. 235-242
- Kern P., et Landolt D. "Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance", *Electrochimica Acta*, 2001, Vol. 47, pp. 589-598
- Khamis E., Bellucci F., Latanision R.M., et El-Ashry E.S.H. "Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) Succinic Anhydride", *CORROSION*, 1991, Vol. 47, pp. 677-686
- Koichi S., et Takao I. "Present state of corrosion inhibitors in Japan", *Cement and Concrete Composites*, 2003, Vol. 25, pp. 117-122
- Kumar S., sharma D., Yadav P., et Yadav M. "Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of synthesized organic on N80 steel in hydrochloric acid", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, Vol. 52, pp. 14019-14029
- Kuznetsov Y.T. "The effect of organic compounds of the Initial stages of localized corrosion, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals", Springer US, 01 edn. 1996, 101-172 p.
- Lagrenée M., Mernari B., Bouanis M., Traisnel M., et Bentiss F. "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media", *Corrosion Science*, 2002, Vol. 44, pp. 573-588
- Landot D. "Traité des matériaux. Pressesakel Polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12". 1997, 564 p.

- Lebrini M. "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", Thèse de Doctorat, Université de Lille, Lille, France 2005, 226 p.
- Lee H.S., Ryu H.S., Park W.J., et Ismail M.A. "Comparative Study on Corrosion Protection of Reinforcing Steel by Using Amino Alcohol and Lithium Nitrite Inhibitors", *Materials*, 2015, Vol. 8, pp. 251-269
- Linhua J., Guohong H., Jinxia X., Yeran Z., et lili M. "Influence of chloride salt type on threshold level of reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions", *Construction and Building Materials*, 2012, Vol. 30, pp. 516-521
- Linhua J., Hao L., Hongqiang C., Chenglong Z., Chuansheng X., et Lushen Y. "Influence of compression fatigue on chloride threshold value for the corrosion of steels in simulated concrete pore", *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 73, pp. 699-704
- Linhua J., Hao L., Yongliang W., Yan Z., Zijian S., Jinxia X., Ming J., Peng J., Yi X., et Hailang G. "Influence of flexural fatigue on chloride threshold value for the corrosion of steels in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions", *Materials Chemistry and Physics*, 2015, Vol. 164, pp. 23-28
- Liu Y. "Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures", Thèse de Doctorat, Institut polytechnic de Virginia, Blacksburg, Virginia 1996, 117 p.
- Locke C.E., et Siman A. "Electrochemistry of reinforcing steel in salt contaminated concrete", In: *Corrosion of reinforcing steel in concrete*, ASTM STP 713, 1980, Vol., pp. 3-16
- Longuet P., Burglen L., et Zelwer A. "La phase liquide du ciment hydraté", *Revue Matériaux de construction et Travaux publics*, 1973, Vol. 676, pp. 35-41
- Loto R.T., Loto C.A., et Fedotova T. "Inhibition effect of N,N'-Dimethylaminoethanol on the corrosion of austenitic stainless steel type 304 in 3M H_2SO_4 ", *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, Vol. 7, pp. 10763-10778
- Luo R., Cai Y., et Changyi W. "Study of chloride binding and diffusion in ggbs concrete", *Cement and Concrete Research*, 2003, Vol. 33, pp. 1-7
- Mammoliti L.T., Brown L.C., Hanson C.M., et Hope B.B. "The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions", *Cement and Concrete Research*, 1996, Vol. 26, pp. 545-550
- Manera M., Vennesland O., et Bertolini L. "Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume", *Corrosion Science*, 2008, Vol. 50, pp. 554-560
- Mark E.O., et Bernard T. "Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & sons, Inc. ". 2008, 560 p.
- McCafferty E., et Hackerman N. "Double layer capacitance of iron and corrosion inhibition with Polymethylene Diamines", *Journal of The Electrochemical Society*, 1972, Vol. 119, pp. 146-154
- Mehta P.K., et Monteiro P.J. "Concrete: Microstructure, Properties and Materials, Third Edition", The McGraw-Hill companies. 2006, 659 p.

- Meira G.R., Andrade C., Vilar E.O., et Nery K.D. "Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone", *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 55, pp. 289-298
- Menaka R., et Subhashini S. "Chitosan Schiff base as eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, Vol. 30, pp. 1622-1640
- Merah S., Larabi L., Abderrahim O., et Harek Y. "Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid", *International Journal of Industrial Chemistry*, 2017, Vol. 8, pp. 263-272
- Millard S.G., Law D., Bungey J.H., et Cairns J. "Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete", *NDT & E International*, 2001, Vol. 34, pp. 409-417
- Ming-Te L., et Ji-Li L. "Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure", *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. 35, pp. 540-550
- Montemor M.F., Simoes A.M.P., et Ferreira M.G.S. "Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques", *Cement and Concrete Composites*, 2003, Vol. 25, pp. 491-502
- Monticelli C., Frignani A., et Trabanelli G. "Study on corrosion inhibitors for concrete application", *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 30, pp. 635-642
- Moreno M., Morris W., Alvarez M.G., et Duffo G.S. "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: effect of carbonation and chloride content", *Corrosion Science*, 2004, Vol. 46, pp. 2681-2699
- Mu G.N., Li X., et Li F. "Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid", *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 86, pp. 59-68
- Muralidharan S., Saraswathy V., Merlin S.P., et Palanyswamy N. "Evaluation of a composite corrosion inhibiting admixtures and its performance in Portland pozzolona cement", *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 86, pp. 298-306
- Murulana L.C., Singh A.K., Shukla S.K., Kabanda M.M., et ebenso E.E. "Experimental and quantum chemical studies of some bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric solution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, Vol. 51, pp. 13282-13299
- Nahali H. "Evaluation of inhibitory efficiency of Na_3PO_4 against corrosion of concrete reinforcements - Contribution of acoustic emission in characterization and control of anti-corrosion", Thèse de Doctorat, École doctorale matériaux de Lyon, France 2015, 198 p.
- Nahali H., Dhouibi L., et Idrissi H. "Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution", *Construction and Building Materials*, 2015, Vol. 78, pp. 92-101
- Nahali H., Dhouibi L., et Idrissi H. "Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution", *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 50, pp. 87-94

- Nasser A. "La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonatation : Prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier - béton", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France 2010, 218 p.
- Nedal M., Boulfiza M., et Evitts R. "Corrosion of Carbon Steel and Corrosion-Resistant Rebars in Concrete Structures Under Chloride Ion Attack", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, Vol. 22, pp. 787-795
- Neville A. "Chloride attack of reinforced concrete: an overview", *Materials and Structures*, 1995, Vol. 28, pp. 63-70
- Neville A. "Propriétés des bétons, Eyrolles, 1^{ère} édition". 2000, 824 p.
- Ngala V.T., Page C.L., et Page M.M. "Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate", *Corrosion Science*, 2003, Vol. 45, pp. 1523-1537
- Nguyen P.T. "Étude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : Prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers", Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France 2014, 226 p.
- Nguyen T.S. "Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires", Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, France 2006, 206 p.
- Nilsson L.O., Poulson E., Sandberg P., Sorensen H.E., et Klinghoffer O. "Chloride penetration into concrete, State of the art Transport Processes, corrosion initiation, test methods and prediction models, Report N°53". 1996, 151 p.
- Nobel Pujol V.L. "Etude du mécanisme d'action du Monofluorophosphate de Sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France 2004, 200 p.
- Normand B., Pébère N., Richard C., et Wery M. "Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, ISBN 2-88074-543-8", 2004
- Nygaard P.V., et Geiker M.R. "A method for measuring the chloride threshold level required to initiate reinforcement corrosion in concrete", *Materials and Structures*, 2005, Vol. 38, pp. 489-494
- Obot I.B., et Madhankumar A. "Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol", *Materials Chemistry and Physics*, 2016, Vol. 177, pp. 266-275
- OH B.H., Jang S.Y., et Shin Y.S. "Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures", *Magazine of Concrete Research*, 2003, Vol. 55, pp. 117-124
- Okeniyi J.O. " $C_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$ inhibition and adsorption mechanism on concrete steel-reinforcement corrosion in corrosive environments", *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science*, 2014, Vol. 6, pp. 1-10
- Ollivier J.P., et Baron J. "La durabilité des bétons, Presse Ecole Nationale Ponts et Chaussée". 1992, 453 p.
- Ollivier J.P., et Vichot A. "La durabilité des bétons-Baes scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement", *Ponts et Chaussées (Presses)*. 2008, 868 p.

- Orazem M.E., Pebereet N., et Tribollet B. "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data", *J. Electrochem. Soc.*, 2006, Vol. 153, pp. 129-136
- Ormellese² M., Balzoni F., Lazzari L., Brenna A., et Pedferri P. "Organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in reinforced concrete", *Materials and Corrosion*, 2011, Vol. 62, pp. 170-177
- Ormellese M., Bolzoni F., Goidanich S., Pedferri P., et Brenna A. "Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures, Part 3 – migration of inhibitors into concrete", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2011, Vol. 46, pp. 334-339
- Ormellese M., Pérez A., Raffaini G., Ganazzoli F., et Lazzari L. "Inhibition mechanism in concrete by organic substances: An Experimental and Theoretical Study", *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, Vol. 4, pp. 66-77
- Ouchenane S. "Influence of inhibitors on the corrosion of "A37" steel in different media and their biocidal effects on "E.COLI"", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie 2013, 199 p.
- Page C.L., Short N.R., et Holden W.R. "The influence of different cements on chloride induced corrosion of reinforcing steel", *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol. 16, pp. 79-86
- Papavinasam S. "in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd edition, Ontario, Canada". 2000, 1089-1105 p.
- Paradis F. "Influence de la fissuration du béton sur la corrosion des armatures, caractérisation des produits de corrosion formés dans le béton ", Thèse de Doctorat, université de Laval, Québec, Canada 2009, 278 p.
- Pedferri P. "Cathodic protection and cathodic prevention", *Construction and Building Materials*, 1996, Vol. 10, pp. 391-402
- Pettersson K. "Chloride threshold value and corrosion rate in reinforcement concrete", Eds R.K.Dhir and M.R. Jones, E and FN Spon, London, 1993, Vol. 1, pp. 461-471
- Polder B.R., Willy H., et Peelen A. "Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity", *Cement and Concrete Composites*, 2002, Vol. 24, pp. 427-435
- Pourbaix M. "Notions fondamentales, Aspects électrochimiques de la corrosion. Leçons en Corrosion Electrochimique ", Cefracor Ed. 1975, 278 p.
- Poursae A., et Hanson C.M. "Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution", *Cement and Concrete Research*, 2007, Vol. 37, pp. 1127-1133
- Prince W., Olivier J.P., et Truc O. "Electrochemical aspects of the accelerated test of chloride ions permeability", *Materials and Structures*, 1999, Vol. 32, pp. 243-251
- Qu Q., Hao Z., Li L., Bai W., Liu Y., et Ding Z. "Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, pp. 569-574
- Quraishi M.A., et Jamal D. "Corrosion inhibition of N-80 steel and mild steel 15% boiling hydrochloric acid by a triazole compound", *Materials Chemistry and Physics*, 2001, Vol. 68, pp. 283-287
- Rakanta E., Zafeiropoulou T., et Batis G. "Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor", *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 44, pp. 507-513

- Ramesh Saliyan V., et Adhikari A.V. "Inhibition of corrosion of mild steel in acid media by N'-benzylidene-3-(quinolin-4-ylthio)propanohydrazide", *Bulletin of Materials Science*, 2008, Vol. 31, pp. 699-711
- Reddy B., Glass G.K., Lim P.J., et Buenfled N.R. "On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete", *Cement and Concrete Composites*, 2002, Vol. 24, pp. 1-5
- Rehan H.H. "Corrosion control by water-soluble extracts from leaves of economic plants", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2003, Vol. 34, pp. 232-237
- Rong L., Linhua J., Guohong H., Yeran Z., Xingrong L., et Hongqiang C. "The effect of carbonate and sulfate ions on chloride threshold level of reinforcement corrosion in mortar with/without fly ash", *Construction and Building Materials*, 2016, Vol. 113, pp. 90-95
- Rosenberg A., Hansson C.M., et Andrade C. "Mechanism of corrosion of steel in concrete", *Materials Science of Concrete*, 1989, Vol. 01, pp. 285-314
- Rouleau N. "Évaluation de l'efficacité de traitements pour la prévention ou la mitigation de la corrosion de l'acier d'armature dans les éléments en béton armé", Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, Canada 2013, 204 p.
- Roziere E. "Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle", Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Nantes, France 2007, 250 p.
- Ryu H.S., Singh J.K., Lee H.S., Ismail M.A., et park W.J. "Effect of LiNO₂ inhibitor on corrosion characteristics of steel rebar in saturated Ca(OH)₂ solution containing NaCl : An electrochemical study", *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 133, pp. 387-396
- Ryu H.S., Singh J.K., Yang H.-M., Lee H.S., et Ismail M.A. "Evaluation of corrosion resistance properties of N, N'-Dimethylethanolamine corrosion inhibitor in saturated Ca(OH)₂ solution with different concentrations of chloride ions by electrochemical experiments", *Construction and Building Materials*, 2016, Vol. 114, pp. 223-231
- Saadoune S. "Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif 2010, 83 p.
- Sagues A. "Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions : open-circuit immersion tests", *CORROSION*, 2001, Vol. 57, pp. 19-28
- Sagues A. "Corrosion of epoxy coated rebar in Florida bridges, Final report to Florida D.O.T. WPI N° 0510603, College of Engineering, University of South Florida Tampa, Florida," Final report to Florida D.O.T. WPI N° 0510603, State Job N° 99700-7559-016, College of Engineering, University of South Florida Tampa, Florida,. 1994, 70 p.
- Saha G., et Kurmalh N. "The mechanism of corrosion inhibition by phosphate- based cooling system corrosion inhibitors", *CORROSION*, 1986, Vol. 42, pp. 233-235
- Sail L. "Étude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé ", Thèse de Doctorat, Abou Bekr Belkaid University, Tlemcen, Algérie 2013, 228 p.
- Sail L., Ghomari F., Khelidj A., et Bezzar A. "Properties evolution of phosphate film inhibitor as function of immersion time", *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2014, Vol. 18, pp. 699-720

- Sankarapavinasam S., et Ahmed M.F. "Benzenethiols as inhibitors for the corrosion of copper", *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, Vol. 22, pp. 390-395
- Sankarapavinasam S., Pushpanaden F., et Ahmed M.F. "Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H₂SO₄", *Corrosion Science*, 1991, Vol. 32, pp. 193-203
- Saranya J., Sounthari P., Parameswari K., et Chitra S. "Acenaphtho[1,2-b]quinoxaline and acenaphtho[1,2-b]pyrazine as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium", *Mesurement*, 2016, Vol. 77, pp. 175-186
- Saremi M., et Mahallati E. "A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution", *Cement and Concrete Research*, 2002, Vol. 32, pp. 1915-1921
- Schiessl P., et Raupach M. "Influence of Concrete Composition and Microclimate on the Critical Chloride Content in Concrete, In corrosion of reinforcement in concrete. Hrsg. P.B. Bamoforth, Seiten/Artikel-Nr : 49-58, Elsevier Applied Science, London, UK,". 1990, 49-58 p.
- Selih J., et Legat A. "Influence of reinforcement corrosion inhibitors on the durability and mechanical properties of concrete, In : International symposium on high performance concrete, workability, strength and durability. Hong Kong and Shenzhen, China". 2000, p.
- Shamsad A. "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review", *Cement and Concrete Composites*, 2003, Vol. 25, pp. 459-471
- Shi J.J., et Sun W. "Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, Vol. 19, pp. 38-47
- Shi W., Wang T.Z., Dong Z.H., et Guo X.P. "Application of wire beam electrode technique to investigate the migrating behavior of corrosion inhibitors in mortar", *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 134, pp. 167-175
- Shivakumar S.S., Mohana K.N., et Gurudatt D.M. "Inhibition performance and adsorption behavior of spinacia oleracea leaves extracts on mild steel corrosion in hydrochloric acid Medium", *Chemical Science Transactions*, 2013, Vol. 2, pp. 163-175
- Simescu F. "Élaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Étude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin", Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France 2008, 202 p.
- Singh P., Makowska M., Slovensky P., et Quraishi M.A. "Nicotinonitriles as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, computational and surface morphological studies", *Journal of Molecular Liquids*, 2016, Vol. 220, pp. 71-81
- Soeda K., et Ichimura T. "Present state of corrosion inhibitors in Japan", *Cement and Concrete Research*, 2003, Vol. 25, pp. 117-122
- Soleymani H.R., et Ismail M.E. "Comparing corrosion measurement methods to assess the corrosion activity of laboratory OPC and HPC concrete specimens", *Cement and Concrete Research*, 2004, Vol. 34, pp. 2037-2044

- Solomon M.M., et Umoren S.A. "Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H₂SO₄ solution", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, Vol. 29, pp. 1060-1080
- Song G. "Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete", *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 22, pp. 407-415
- Song H.W., Lee C.H., et Ann K.Y. "Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments", *Cement and Concrete Composites*, 2008, Vol. 30, pp. 113-121
- Soufi A. "Etude de la durabilité des systèmes béton armé : mortiers de réparation en milieu marin", Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, France 2014, 217 p.
- Söylev T.A., McNally C., et Richardson M. "Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete", *Cement and Concrete Research*, 2007, Vol. 37, pp. 972-977
- Söylev T.A., et Richardson M.G. "Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, 2008, Vol. 22, pp. 609-622
- Taché G. "Méthodes électrochimiques d'étude et de detection de la corrosion des armatures dans le béton", CNAM. 1986, 108-111 p.
- Tahlaiti M. "Etude de la pénétration des chlorures et de l'amorçage de la corrosion en zone saturée et en zone de marnage", Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France 2010, 163 p.
- Tang L., et Nilsson L.O. "Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field", *ACI Materials Journals*, 1992, Vol. 89, pp. 49-53
- Tang L., et Nilsson O. "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, 1993, Vol. 23, pp. 247-253
- Taylor H.F.W. "Cement Chemistry", Thomas TELFORD ED. 2nd edition. 1997, 480 p.
- Thomas M.D.A., Matthew J.D., et Haynes C.A. "Chloride diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concretes containing PFA", *Proceedings of 3rd International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Society of Chemical Industry, Warwickshire, 1990, Vol., pp. 198-212
- Tomas M. "Chloride thresholds in marine concrete", *Cement and Concrete Research*, 1996, Vol. 26, pp. 513-519
- Touil B., Ghomari F., Bezzar A., Khelidj A., et Bonnet S. "Etude des performances de durabilité des bétons locaux", 29èmes rencontres universitaires AUGC, Tlemcen, 2011, Vol. 2, pp. 53-64
- Treadaway K.W.J., Cox R.N., et Brown B.L. "Durability of corrosion resisting steels in concrete", *Proceedings Institute of Civil Engineers*, 1989, Vol. 86, pp. 305-331
- Trejo D., et Monteiro P.J. "Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and lowalloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments", *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. 35, pp. 562-571
- Truc O., Ollivier J.P., et Carcassèse M. "A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test", *Cement and Concrete Research*, 2000, Vol. 20, pp. 217-226

- Tuutti K. "Corrosion of steel in concrete", Research Institute, Stockholm, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Sweden. 1982, 469 p.
- Tuutti K. "Effect of cement type and different additions on service life", Eds R.K.Dhir and M.R. Jones, E and FN Spon, London UK, 1993, Vol. 2, pp. 1285-1295
- Umoren S.A. "Biomaterials for corrosion protection: evaluation of mustard seed extract as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 steel in acid media", Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, Vol. 30, pp. 1858-1879
- Valcarce M.B., et Vázquez M. "Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions", Electrochimica Acta, 2008, Vol. 53, pp. 5007-5015
- Vassie P. "Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges", Proceedings Institute of Civil Engineers, 1984, Vol. 76, pp. 713-723
- Vaysburd A.M., et Emmons P.H. "Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts", Cement and Concrete Composites, 2004, Vol. 26, pp. 255-236
- Vedalakshmi R., RajaGopaland K., et Palaniswamy N. "Determination of migration efficiency of amino alcohol based migrating corrosion inhibitor through concrete", Corrosion Engineering, Science and Technology, 2009, Vol. 44, pp. 20-31
- Vervisch F.I. "Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France 2009, 198 p.
- Vincent L. "Initiation et propagation de la corrosion dans un élément en béton armé", Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada 2009, 104 p.
- Virmanj P., et Celemana G.G. "Corrosion protection concrete bridges, Rapport N° FHWA-RD-98.088, Federal Highway Administration publications research". 1998, 72 p.
- Vololonirina O.M. "Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France 2011, 213 p.
- Wombacher F., Maeder U., et Marazzani B. "Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors", Cement and Concrete Composites, 2004, Vol. 26, pp. 209-216
- XianMing S., ZhengXian Y., Nguyen T.A., ZhiYong S., Avci R., et ShiZhe S. "An electrochemical and microstructural characterization of steel-mortar admixed with corrosion inhibitors", Science in China, Series E: Technological Sciences, 2009, Vol. 52, pp. 52-66
- Xu J.X., Jiang L., et Wang J. "Influence of detection methods on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement", Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, pp. 1902-1908
- Xu J.X., Jiang L.H., Wang W.L., Tang L., et Cui L. "Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion", Water Science and Engineering, 2013, Vol. 6, pp. 354-363
- Xwning L., Tang L., Lin L., et Guannan M.U. "Synergistic inhibition between θ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid", Corrosion Science, 2006, Vol. 48, pp. 388-393

- Yadav M., et Kumar S. "Experimental, thermodynamic and quantum chemical studies on adsorption and corrosion inhibition performance of synthesized pyridine derivatives on N80 steel in HCl solution", *Surface and Interface Analysis*, 2014, Vol. 46, pp. 254-268
- Yadav M., Kumar S., et Gope L. "Experimental and theoretical study on amino acid derivatives as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in hydrochloric acid solution", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, Vol. 28, pp. 1072-1089
- Zhiyong L., Lei Y., et L. Q. "Synergic Mechanism of an Organic Corrosion Inhibitor for Preventing Carbon Steel Corrosion in Chloride Solution", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*, 2015, Vol. 30, pp. 325-330
- Zibara H. "Binding of External chloride by cement pastes", Thèse de Doctorat, University of Toronto, Canada 2001, 320 p.
- Zimmermann L., Elsener B., et Bohni H. "Critical factors for the initiation of rebar corrosion, In Proc. EUROCORR '99. Aachen. European Federation of corrosion". 1999, p.

NORMES ET RECOMMANDATIONS

- AFGC, "Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages - Indicateurs de durabilité, Maitrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction", Documents Scientifiques et Techniques, Association Française de Génie Civil, 2004
- AFGC, "Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, Documents Scientifiques et Techniques", Association Française de Génie Civil - Centre Française de l'Anticorrosion (CEFRACOR), 2003
- AFPC-AFREM, "Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau, méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, France," 1997
- ASTM C 876, "Standard Test Method for Half-cell potentials of reinforcing steel in concrete", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.02, 1991
- ASTM G5, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA", 1999
- NF EN 206-1, "Béton- Partie 1 : composition, spécifications, performances, production et conformité AFNOR", 2004
- NTBuild 492, "Concrete, mortar and cement based repair materials : chloride migration coefficient from non steady state migration experiments, Nortest", Nortest, 1999
- RILEM TC 124-SCR "Draft Recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion", *Materials and Structures*, 1994, Vol. 27, pp. 415-436
- RILEM TC 154-EMC "Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion' Half-cell potential measurements; Potential mapping on reinforced concrete structures", *Materials and Structures*, 2003, Vol. 36, pp. 461-471
- RILEM TC 154-EMC "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion : Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method", *Materials and Structures*, 2004, Vol. 37, pp. 623-643

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A.

MESURE DE LA POROSITÉ ACCESSIBLE À L'EAU

Parmi les méthodes les plus usitées pour la détermination de la porosité accessible à l'eau, celle de la pesée hydrostatique. C'est une technique simple et pratique à utiliser pour une large variété de matériaux.

Ces essais ont été réalisés selon le mode opératoire recommandé par la norme (AFPC-AFREM 1997) modifié par (Ben Fradj 2009). Pour se faire, des disques en béton de 5 cm de hauteur et de 11 cm de diamètre ont été utilisés comme échantillons. Ces disques ont été obtenus par sciage de la partie médiane des éprouvettes cylindriques (11x22) cm², (figure A.1).



Figure A.1 : Échantillon pour l'essai de la porosité accessible à l'eau

Au cours de cet essai, l'échantillon du béton passe par quatre phases distinctes :

- o Phase 1, saturation en eau sous vide : dans cette phase, l'échantillon du béton est placé dans un dessiccateur en verre relié à une pompe à vide (figure A.2).



Figure A.2 : Saturation des échantillons

Après la mise en marche de la pompe, un vide est appliqué à l'intérieur du dessiccateur pendant 24 heures, cela permet un dégazage de l'échantillon. Ensuite, un remplissage du

dessiccateur est fait progressivement de façon à immerger à mi-hauteur l'échantillon du béton; le vide se poursuit pendant 48 heures. Subséquemment, la saturation est continue jusqu'à recouvrir l'échantillon d'une lame d'eau d'environ 20 mm en 20 minutes. Cette saturation sous vide est maintenue ainsi pendant 24 heures supplémentaires. À noter qu'il est possible d'arrêter le pompage pendant plusieurs heures si l'étanchéité de l'enceinte est parfaitement assurée.

À la fin de la saturation, le dessiccateur est ouvert pour mettre l'échantillon du béton à la pression atmosphérique pendant 24 heures, en le fermant pour éviter une éventuelle contamination ou évaporation d'eau. En fin, l'échantillon peut être sorti du dessiccateur pour la réalisation des pesées.

○ Phase 2, pesée dans l'eau : après 24 heures à pression atmosphérique, l'échantillon du béton est pesé une première fois dans l'eau à l'aide d'une balance hydrostatique, sa masse immergée notée (M_{eau}) est alors obtenue.

○ Phase 3, pesée à l'air : dans cette phase, l'échantillon du béton est sorti de l'eau en prenant soin d'essuyer légèrement ses faces pour qu'il n'y ait plus d'eau en trop. Ensuite, il est pesé à l'air et ainsi la masse à l'air de l'échantillon saturé notée (M_{air}) est obtenue.

○ Phase 4, séchage de l'échantillon et masse sèche : à cette étape, l'échantillon du béton est mis dans une étuve à une température entre 60°C et 80°C, et si l'échantillon ne doit plus servir par la suite, le séchage peut être effectué même à une température de 105°C. Pendant le séchage, un suivi de la perte de masse est effectué. L'échantillon est considéré comme sec lorsque :

$$\Delta m_{24h}/m \leq 0.1\% \quad (A.1)$$

où, m : est la masse de l'échantillon, et Δm_{24h} : la perte de masse entre deux pesées effectuée à intervalle de 24 heures.

Une fois cet équilibre est atteint, la masse de l'échantillon sec notée (M_{sec}), est alors obtenue.

Finalement, la porosité accessible à l'eau de l'échantillon est peut être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$p(\%) = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * 100 \quad (A.2)$$

où, p : est la porosité accessible à l'eau de l'éprouvette du béton en %, M_{air} : est la masse en grammes, de l'éprouvette saturée d'eau pesée à l'air, M_{eau} : est la masse en grammes, de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'eau et M_{sec} : la masse en grammes, de l'éprouvette sèche pesée à l'air.

L'essai de la porosité accessible à l'eau a été effectué sur trois (03) échantillons pour chaque type du béton, et la valeur moyenne a été rapportée pour assurer une bonne reproductibilité.

Annexe B.

ESSAI DE MIGRATION EN RÉGIME PERMANENT (D_{eff})

Le coefficient de diffusion (D_{eff}) a été mesuré en régime permanent conformément au mode opératoire recommandé par GranDuBé, AFGC-RGCU - Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées de Paris, "Détermination des coefficients de diffusion effectif et apparent des chlorures dans le béton par essais de migration en régime permanent et transitoire", (GranDuBé 2007). Pour ces mesures, nous avons utilisé la cellule de migration montée à notre laboratoire (figure B.1). C'est une cellule similaire à celle qui a été réalisée au laboratoire "GeM" de l'IUT Saint Nazaire - Université de Nantes, légèrement modifiée par rapport à celle réalisée par le laboratoire central de l'école nationale des Ponts et Chaussées de Paris. En fait, le principe est le même, sauf que les deux compartiments de la cellule ont un volume un peu plus grand.

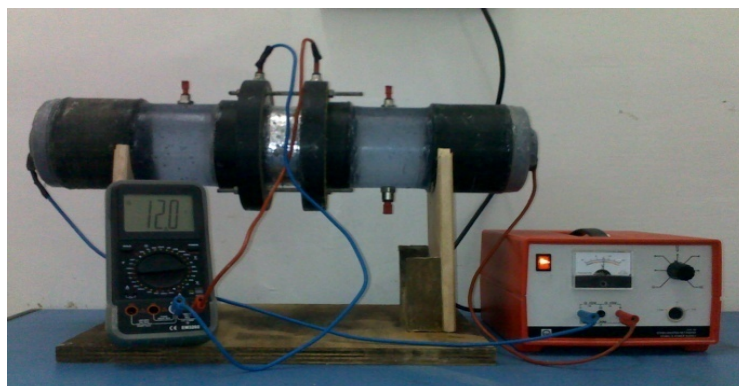


Figure B.1 : Cellule de Migration (Laboratoire de l'université de Tlemcen)

Les éprouvettes cylindriques du béton de ($\varnothing=11$ cm, $h = 22$ cm) ont été sciées en tranches de $5 \pm 0,2$ cm d'épaisseur (épaisseur du béton d'enrobage recommandée pour les ouvrages exposés au milieu marin). Leurs faces circulaires ont été rectifiées pour assurer la planéité des surfaces (figure B.2). Ensuite, les disques ainsi obtenus ont été entourés d'un anneau de résine époxy sur leurs pourtours; seules les deux faces circulaires n'ont pas été recouvertes. Ce recouvrement a pour but d'assurer une pénétration unidirectionnelle des ions chlorures.

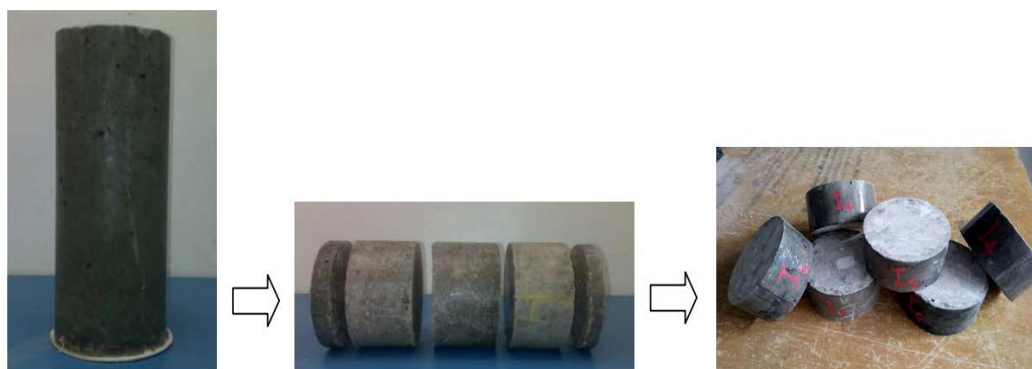


Figure B.2 : Préparation des échantillons du béton pour l'essai de migration

Les échantillons sous forme de disques en béton ont été saturés dans un dessiccateur sous vide à l'aide d'une solution support constituée de [NaOH] à 1g/l, de [KOH] à 4,65 g/l et de l'eau déminéralisée; cette solution support a été choisie pour simuler la solution interstitielle du béton afin de limiter la modification du pH et des équilibres chimiques. La saturation des échantillons est effectuée selon la procédure décrite par la norme (AFPC-AFREM 1997), modifié par (Ben Fradj 2009), (cf. Annexe A.).

Après saturation, le disque du béton est placé entre les deux compartiments de la cellule de migration. En amont, le béton est en contact avec une solution constituée de [NaOH] à 1 g/l, de [KOH] à 4,65 g/l et de sel NaCl à 30 g/l (cette concentration en NaCl a été choisie de telle manière qu'elle soit proche à celle de l'eau de la mer méditerranée). La solution du compartiment aval est exempte de chlorures au démarrage de l'essai, elle n'est constituée que de [NaOH] à 1 g/l et de [KOH] à 4,65 g/l (cette solution a été choisie pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton afin de limiter les effets de lixiviation). Une tension est appliquée entre les deux compartiments afin de forcer la diffusion des ions chlorures du compartiment amont vers le compartiment aval. Cette tension a été assurée par un générateur de courant à tension continue, de sorte à créer un champ électrique de 300V/m. L'ordre de grandeur choisi (300V/m) est fréquemment adopté dans la littérature (Andrade 1993, Prince *et coll.* 1999, Djerbi 2007). Cette valeur est suffisante pour obtenir une bonne accélération du mouvement des chlorures mais reste n'est pas trop élevée afin d'éviter une augmentation excessive de la température qui conduit l'apparition de perturbations au niveau des électrodes, notamment la formation d'hypochlorite (Prince *et coll.* 1999).

Afin de maintenir les conditions aux limites constantes, les compartiments amont et aval ont été régulièrement vidangés, rincés et remplis de nouveau par la solution initiale. Une variation de concentration amont à 5% a été respectée, tandis que pour la solution aval, une variation de l'ordre de 1% est tolérée. La fréquence de renouvellement du compartiment aval était d'une fois par jour. La durée de l'essai de migration dépend du type du béton testé, le temps maximal pour notre cas était de 15 jours.

Trois (03) prélèvements ont été effectués lors de la vidange quotidienne du compartiment aval. Les solutions prélevées ont été introduites dans des flacons hermétiquement fermés et stockés avant titration.

La titration des chlorures a été effectuée par dosage manuel en utilisant le nitrate d'argent (AgNO_3), "méthode de Mohr". Le protocole expérimental pour cette méthode est décrit en détail en "Annexe E."

L'évolution de la concentration en chlorures dans le compartiment aval mesurée quotidiennement, permet d'accéder au coefficient de diffusion (D_{eff}) à travers le flux de chlorures mesuré. En régime permanent (flux constant dans le temps), la diffusivité des chlorures s'exprime à partir de l'équation de Nernst-Planck :

$$D_{eff} = \left(\frac{RTL}{zFEC_0} \right) J \quad (B.1)$$

avec, D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce ionique (m^2/s), J : le flux des ions chlores ($mol/m^2.s$), z : la valence de l'ion chlore égale à 1, E : le champs électrique mesuré (V), L : l'épaisseur de l'échantillon (m), C_0 : la concentration du compartiment amont (mol/m^3), F : la constante de Faraday ($96480J/V.mol$), R : la constante du gaz parfait ($8.314J/mol.K$) et T : la température (K).

Le flux des ions chlores est obtenu en régime permanent à partir de l'équation suivante :

$$J = \frac{(\Delta_c)V}{S.t} \quad (B.2)$$

où, (Δ_c) est la différence de concentration dans le compartiment aval (mol/m^3) pendant un temps t (s), V : le volume du compartiment aval (m^3), S : la section de l'échantillon (m^2).

Trois (03) essais de migration ont été effectués pour chaque type du béton, et la valeur moyenne du (D_{eff}) a été rapportée afin d'assurer une bonne reproductibilité.

Annexe C.

ESSAI D'ISOTHERME D'INTERACTION CHIMIQUE

Cet essai a été mené selon le protocole expérimental proposé par Tang et Nilsson (Tang et coll. 1993). Le principe de l'essai consiste en l'immersion d'un échantillon du béton en poudre, dont la granulométrie est comprise entre 0,25 mm et 2 mm, dans une solution de concentration initiale en chlorures connue, jusqu'à obtention de l'équilibre (lors la variation de la concentration en chlorures dans la solution d'immersion devient nulle). La quantité de chlorures fixés est alors déduite de la diminution de la concentration en chlorures de la solution d'immersion (figure C.1).

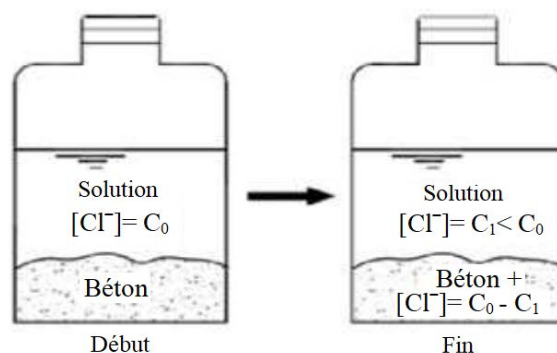


Figure C.1 : Principe de l'essai d'isotherme d'interaction

Pour la réalisation de cet essai, les éprouvettes cylindriques de ($\varnothing=11$ cm et $h=22$ cm) ont été sciées en tranches de 5 cm d'épaisseur. La zone centrale de ces tranches a été prélevée pour obtenir des morceaux avec des dimensions de 3 cm au maximum. Ces échantillons ont été broyés afin d'obtenir des grains dont la dimension ne dépasse pas 2 mm (figure C.2). Cette dimension a été choisie d'une part pour préserver en partie la microstructure du béton, et d'autre part pour limiter le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ainsi, la partie inférieure à 0,25 mm n'a pas été prise afin d'éviter des suspensions dans la solution prélevée (formées par des poudres plus fines). Les broyats ont été ensuite séchés dans une étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse.

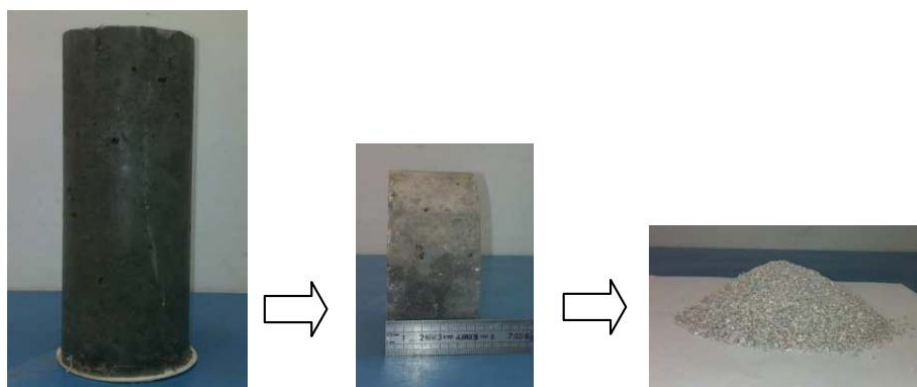


Figure C.2 : Préparation des échantillons pour l'essai d'isotherme

La solution support d'immersion a été préalablement préparée en ajoutant : 1 g/l de NaOH et 4.65 g/l de KOH dans de l'eau distillée afin de simuler la solution des pores du béton (pH de la solution d'immersion doit être proche du pH de la solution interstitielle du béton vise à ne pas déstabiliser le matériau). Le sel NaCl a été ajouté ensuite dans la solution support pour obtenir les concentrations en Cl^- désirées, soit : 0.05 mol/l, 0.1 mol/l, 0.25 mol/l et 0.5 mol/l.

Après homogénéisation par agitation, les solutions d'immersion ont été versées dans des flacons étiquetés, dont le volume est de 250 ml. Chaque flacon contenait 50 g de poudre du béton et 200 ml de solution. Au total, nous avons 16 flacons (4 types du béton et 4 concentrations initiales en chlorures). Ces flacons, fermés hermétiquement, ont été placés au laboratoire sous la température ambiante.

Moyennant une micropipette de 0,5 ml, des prélèvements des solutions ont été soigneusement effectués chaque deux jours durant une première période de dix jours, ensuite tous les 5 jours pendant un mois, puis chaque 15 jours jusqu'à l'équilibre. Celui-ci est atteint après environ 60 jours d'immersion.

Le dosage des solutions chlorées prélevées a été réalisé par titration manuel en utilisant le nitrate d'argent (AgNO_3). Le protocole expérimental de cette technique est décrit en détail en "Annexe E."

La quantité de chlorures fixés à un instant t donné a été calculée en faisant la différence entre la concentration initiale et la concentration en chlorures libres mesurée au même instant t , en prenant en compte le volume du prélèvement (0,5 ml) utilisé à chaque fois. Alors, la concentration en chlorures fixés (C_b), exprimée en (g de Cl^- /g du béton sec), à un instant t est donnée par l'équation suivante :

$$C_b = \frac{V_0 C_0 - V_t C_t - V_{\text{prél}} \sum_{k=1}^N C_k}{M_s} \quad (\text{C.1})$$

avec, C_b : est la concentration en chlorures fixés (g Cl^- /g du béton sec), C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration en chlorures libres à l'instant initial et à l'instant t , exprimées en (g/l), C_k : est la concentration dans la solution lors du prélèvement k , exprimée en (g/l), V_0 et V_t : sont les volumes de la solution initial et à l'instant t , exprimés en (l), $V_{\text{prél}}$: est le volume du prélèvement en (l) et M_s : représente la masse de la poudre sèche, exprimée en (g).

Annexe D.

EXTRACTION DES CHLORURES TOTAUX ET LIBRES SUR LA MATRICE CIMENTAIRE

La méthode utilisée pour l'extraction des chlorures dans la présente recherche est celle préconisée par le projet GranDuBé (GranDuBé 2007). Cette technique est basée sur les étapes suivantes :

D.1. Prélèvements d'échantillons du béton sous forme de poudre

Après le choix de la zone de prélèvement, des échantillons en poudre du béton au droit de l'armature ont été récupérés par grignotage à sec juste après l'essai, afin d'éviter le transfert des chlorures par évaporation d'eau. Le grignotage a été réalisé à l'aide d'une perceuse munie d'une mèche à béton, après un sciage à sec de la partie d'enrobage (20 mm) en utilisant une tronçonneuse à béton (figure D.1). Cette méthode consiste à prélever de la fine poudre du béton ($\Phi < 0.315$ mm) à l'interface acier/béton.

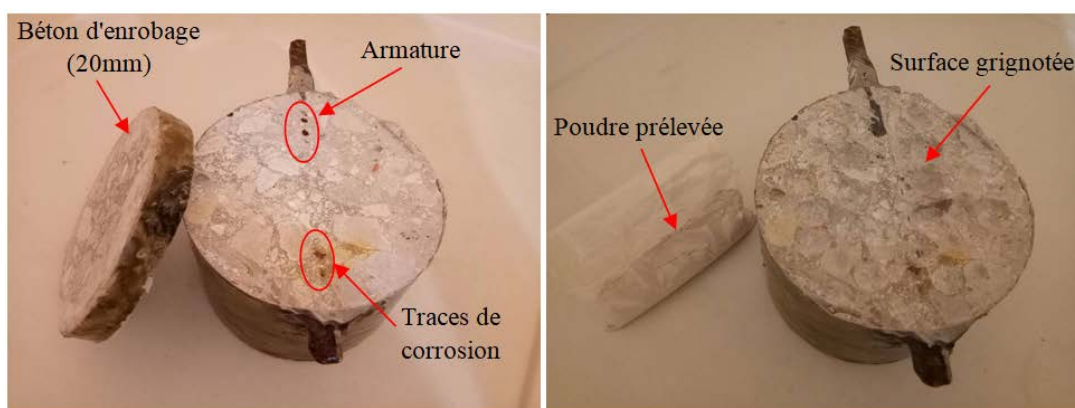


Figure D.1 : Grignotage du béton

Par suite, nous avons procédé à l'extraction des chlorures afin de déterminer la concentration en chlorures totaux et chlorures libres à l'interface acier/béton. Cette concentration est considérée comme concentration critique en chlorures (C_{crit}) requise pour l'initiation de la corrosion.

D.2. Démarche expérimentale pour l'extraction des chlorures totaux

Soit $M_{pb} = 5g$ la masse de la poudre du béton prélevée, déterminée à 1mg près. Cette poudre a été placée dans un bécher pour l'extraction des chlorures totaux. Les étapes décrites ci-dessous ont été réalisées dans un local dont la température est autour de $20 \pm 2^\circ C$:

- Mélanger avec 50 ml d'eau distillée;
- Mettre la poudre du béton en suspension en plaçant le bécher sur une plaque d'agitation magnétique pendant 2 minutes;
- Ajouter 100 ml d'acide nitrique dilué, obtenus en versant 20 ml d'acide HNO_3 concentré dans 80 ml d'eau distillée;

- Maintenir l'agitation pendant 30 minutes à une température d'environ 80°C, en utilisant une plaque d'agitation magnétique chauffante.
- Filtrer la solution, ensuite, rincer soigneusement avec de l'eau distillée et compléter le filtrat jusqu'à 250 ml (V_{fiolle}) dans une fiole jaugée (figure D.2).



Figure D.2 : Filtration des solutions

D.3. Démarche expérimentale pour l'extraction des chlorures libres

L'extraction des chlorures libres a été faite suivant les étapes suivantes :

- Prélever 5g de poudre du béton, soit M_{pb} ;
- Introduire la poudre prélevée (M_{bp}) dans un bécher de 250 ml et ajouter 200 ml d'eau distillée;
- Placer le bécher sur une plaque d'agitation magnétique pendant 3 minutes;
- Filtrer la solution, ne rincer qu'une seule fois le bécher en utilisant environ 10 ml d'eau distillée. Ce volume a été sciemment limité afin d'éviter toute extraction supplémentaire de chlorures par dissolution des chloroaluminates;
- Compléter le filtrat jusqu'à 250 ml (V_{fiolle}) dans une fiole jaugée.

La détermination des concentrations en chlorures (C_{Cl^-}) dans les solutions d'extraction a été effectuée par dosage manuel en utilisant le nitrate d'argent ($AgNO_3$). Le matériel ainsi que le mode opératoire utilisés pour cette méthode sont détaillés en "Annexe E."

D.4. Partie calcul, détermination de la concentration en chlorures en g/g du ciment

La concentration en chlorures exprimée en g de Cl^- par 1g de la poudre du béton ($C_{Cl^-/B}$) est donnée par l'application de la relation suivante :

$$C_{Cl^-/B} = C_{Cl^-} * 10^{-3} * V_{fiolle} * \frac{1}{M_{pb}} \quad (D-1)$$

où, C_{Cl^-} : est la concentration en chlorures de la solution titrée (g/l), V_{fiolle} : est le volume de la fiole utilisée lors la filtration (250 ml), M_{pb} : est la masse de la poudre du béton prélevée (5 g).

Ainsi, pour avoir la concentration des chlorures en g de Cl^- par 1g du ciment ($C_{Cl^-/c}$), il faut diviser la concentration précédente ($C_{Cl^-/B}$) par le rapport en pourcentage du ciment dans le mélange. Dans notre cas, le ciment représente près de 15% du mélange, alors,

$$C_{Cl^-/c} = \frac{C_{Cl^-/B.}}{0,15} \quad (D-2)$$

Annexe E.

DOSAGE DES CHLORURES PAR PRÉCIPITATION : MÉTHODE DE MOHR

Le matériel utilisé pour le dosage des chlorures par précipitation "méthode de Mohr" se compose d'une burette de 50 ml, une fiole de 250 ml, une balance analytique permettant de peser à 0,0001g près et une microburette graduée au 1/100ème de ml. Cette méthode est basée sur les étapes suivantes :

E.1. Préparation des solutions

o Une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0,05 M, a été préparée en séchant, au minimum pendant 1h, environ 10 g de nitrate d'argent à une température de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$. Après refroidissement, une quantité de (8,4935 g) de nitrate d'argent sec a été dissoute dans un litre (1L) d'eau déminéralisée. Cette solution a été conservée dans une bouteille en verre brun à l'abri d'une exposition prolongée à la lumière du jour [EN 1744-1, 1998].

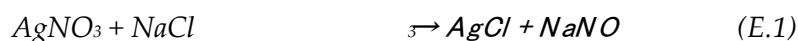
o Une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4), a été préparée en dissolvant 10 g de chromate de potassium dans 100 ml d'eau déminéralisée [EN 1744-1, 1998].

E.2. Titration

Soit un volume de la solution chlorurée prélevée $V_{\text{prél}}$, exprimé en (ml), préalablement de couleur incolore et de concentration molaire C_{Cl^-} exprimée en (mol/l).

Trois à quatre (3 à 4) gouttes de solution de chromate neutre de potassium (K_2CrO_4) de couleur jaunâtre doivent être ajoutés à la solution chlorée, afin de repérer la fin de la réaction de précipitation de (AgCl), ou point d'équivalence.

En effet, en présence du nitrate d'argent (AgNO_3) et de NaCl , la réaction globale de la précipitation du chlorure d'argent (AgCl) est donnée selon la réaction suivante :



Ainsi, les réactions susceptibles de se produire lorsque les ions Cl^- , CrO_4^{2-} , et Ag^+ , se trouvent simultanément dans une solution, sont les suivantes :



La solubilité de (AgCl) est de $1,2 \times 10^{-5}$ mol/l, tandis que celle de (Ag_2CrO_4) est de $5,4 \times 10^{-4}$ mol/l. Cela veut dire que le chlorure d'argent (AgCl) est moins soluble que le (Ag_2CrO_4). Alors, le (AgCl) précipite le premier, avant le (Ag_2CrO_4). Ce phénomène est appelé précipitation préférentielle.

Le dosage de la solution chlorée contenant 3 à 4 gouttes de la solution de chromate de potassium est réalisé, en ajoutant progressivement la solution de nitrate d'argent de couleur

incolors contenant (Ag^+) de concentration molaire C_{Ag} , exprimée en (mol/l). Le dosage se termine lorsque la solution à titrer, vire vers une couleur rouge brique (point d'équivalence), on note alors le volume équivalent (V_{eq}) ajouté, exprimé en (ml), (figure E.1).

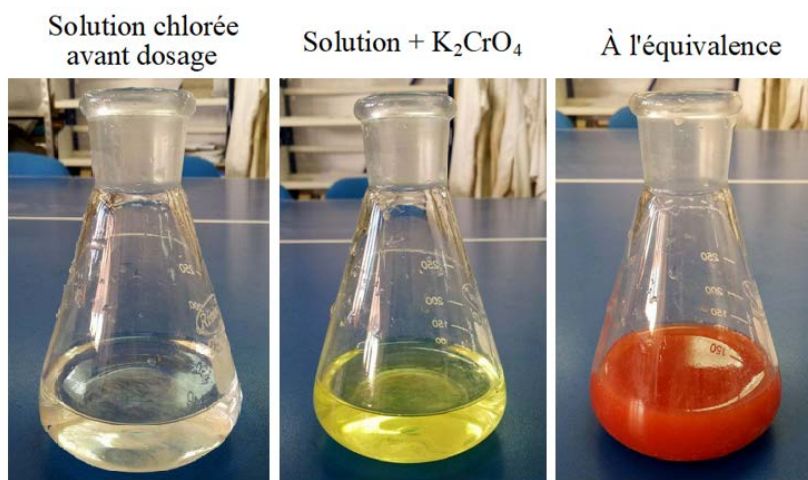


Figure E.1 : Titration des solutions chlorées

E.3. Partie calcul

Le calcul de la concentration en chlorures de la solution prélevée s'appuie sur l'équation suivante :

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{prél}}} \quad (\text{mol/l}) \quad (\text{E-4})$$

où, C_{Cl^-} : est la concentration en chlorures de la solution à titrer (mol/l), V_{eq} : est le volume de nitrate d'argent ajoutée au point d'équivalence (ml), C_{Ag} : est la concentration du nitrate d'argent (0,05 mol/l) et $V_{\text{prél}}$: le volume du prélèvement de la solution à doser (ml).

ou encore,

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{prél}}} * M_{\text{Cl}^-} \quad (\text{g/l}) \quad (\text{E-5})$$

Avec, C_{Cl^-} : est la concentration en chlorures de la solution à titrer (g/l), N_{Ag} : est la normalité du nitrate d'argent (0,05M) et M_{Cl^-} : la masse molaire de Cl^- prise égale à 35,453 g/mol.

On note que le titrage par la méthode de Mohr doit s'effectuer à un pH compris entre 7 et 10, car le chromate se dissout en milieu acide, et il se forme un précipité noir d'oxyde d'argent (Ag_2O) dans un milieu basique. Alors, il faut ajuster le pH de la solution à titrer, en ajoutant une solution composée de NaOH (1 mol/l) si le milieu présente un pH inférieur à 7; ou une solution d'acide nitrique (1 mol/l) dans le cas où le pH du milieu est supérieur à 10.

Ainsi, vu que la réalisation des dosages en chlorures par la méthode de titration manuelle peut mettre en évidence des incertitudes de mesure, trois prélèvements au moins ont été effectués. La concentration en chlorures est obtenue en effectuant la moyenne des résultats de chacun des dosages.

RÉSUMÉ

La corrosion de l'acier d'armature est un phénomène récurrent dans les ouvrages en béton armé; elle se produit principalement en environnement marin, suite à la pénétration des ions chlorures au sein du béton. Ce phénomène réduit de manière significative la durée de vie de ces ouvrages, en se traduisant par des conséquences structurelles et financières importantes. Pourtant, la corrosion ne peut avoir lieu que lorsqu'une quantité des chlorures atteint une valeur seuil au voisinage des armatures dite "concentration critique en chlorures, (Ccrit)". Dès lors, débute la détérioration de la couche passive protectrice initialement formée à la surface de l'acier grâce à la forte alcalinité de la solution interstitielle du béton. À ce moment, la corrosion s'amorce et débute la phase de sa propagation. En conséquence, la valeur de la (Ccrit) est considérée comme un paramètre fondamental pour la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé exposées aux chlorures; ainsi, son augmentation permet l'augmentation de la durabilité de ces structures. Toutefois, il n'existe aucun consensus du point de vue de cette quantité, qui reste largement discutée jusqu'à l'heure actuelle, du fait de sa dépendance aux nombreux paramètres liés aux matériaux, aux conditions expérimentales et aux techniques utilisées pour sa détermination.

Dans ce contexte, une première partie de ce travail a été portée sur la détermination la valeur de (Ccrit) permettant de mieux prédire la durabilité des structures en béton armé, réalisées à base de matériaux locaux, et exposées au milieu marin méditerranéen. Pour suivre le processus d'amorçage de la corrosion, une campagne d'essais électrochimiques a été réalisée d'une part, sur des échantillons en acier au carbone immergés dans une solution alcaline simulant la solution des pores du béton; et d'autre part, sur des éprouvettes en béton armé afin de mieux simuler les conditions réelles des structures en béton armé exposées aux chlorures. En outre, bien que de nombreux travaux de recherche ont montré l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour lutter contre la corrosion induite par les chlorures, l'effet de ces derniers sur la valeur de la (Ccrit) est encore mal connu, malgré l'importance du sujet. Conséquemment, une deuxième partie de ce projet visait à évaluer l'effet d'un composé organique à base d'alkanolamines (DMEA) et deux autres à base de phosphate (Na_3PO_4 et K_2HPO_4), en vue d'augmenter la (Ccrit), dans le but d'améliorer la durabilité du béton armé face à l'environnement marin. De plus, une caractérisation des bétons utilisés a été effectuée afin d'évaluer l'impact de ces trois composés (DMEA , Na_3PO_4 et K_2HPO_4) sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. La pénétrabilité du DMEA utilisé comme inhibiteur migrateur à travers le béton durci, a été également étudiée et discutée.

Selon les résultats obtenus, la concentration critique en chlorures (Ccrit) dans la solution alcaline simulant le béton, est estimée à environ 0,5, exprimée en rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, tandis que, celle déterminée en éprouvettes du béton armé, est estimée à environ 0,66 %, exprimée en pourcentage en masse d'ions chlorures rapportée à la masse du ciment. Ainsi, cette (Ccrit) est augmentée en présence des trois composés testés dans la présente étude (DMEA , Na_3PO_4 et K_2HPO_4). Cela pourrait être attribué au renforcement de la couche passive protectrice par les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier. En outre, il a été mis en évidence que la présence de ces trois composés dans l'eau de gâchage, n'a pas d'effets significatifs sur les performances du béton. Enfin, il a été montré que le pouvoir protecteur du DMEA appliqué comme inhibiteur migrateur sur la surface du béton durci, n'est pas suffisant pour la protection de l'acier contre la corrosion, malgré son efficacité approuvée comme inhibiteur adjuvant dans le béton frais. Dans ce dernier cas, le DMEA diminue fortement la vitesse de corrosion de l'acier au carbone, du fait de sa chimisorption sur les sites actifs, principalement les zones anodiques, conduisant ainsi à la formation d'un film passif capable de renforcer la couche protectrice préalablement formée grâce à la solution alcaline des pores du béton.

Mots clés : Acier, béton, chlorures, durabilité, seuil d'amorçage, inhibiteurs de corrosion