

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Aboubakr Belkaïd– Tlemcen –**  
**Faculté de Technologie**



**Mémoire de MASTER en Génie Civil**  
**Spécialité : Structures**

**Application du thiocyanate de potassium dans l'inhibition de la  
corrosion des armatures dans le béton**

**Présenté par :**

**DOUIDI Oussama & BRIXI GORMAT Mehdi**

*Soutenu le 22 Juin 2019 devant les jurys:*

<b>Pr. BEZZAR A.</b>	Professeur	Président
<b>Dr. SAIL L.</b>	MCA	Encadreur
<b>Dr. TOUIL B.</b>	MCB	Examineur

## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, conscience, d'un grand nombre de personnes.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement **Dr Latefa SAIL**, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen, qui nous a permis de bénéficier de son encadrement. Les conseils qu'elle nous a prodigué, la patience, la confiance qu'elle nous a témoigné, ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à remercier le Professeur **BEZZAR Abdelillah** de nous faire le grand honneur de présider ce jury.*

*Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements au **Dr TOUIL** Brahim, enseignant à l'université de Saida, d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.*

*Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire EOLE (Eau et ouvrages dans leurs environnements) de Génie Civil de la faculté de Technologie de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen, il n'aurait pu être mené à bien sans l'aide des personnes à qui nous voudrions adresser tous nos remerciements.*

*Nos remerciements à nos promoteurs du laboratoire, nous avons eu le privilège de travailler parmi vous, ce qui a été marqué par votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines.*

## Dédicaces Oussama

*Je tien à dédier ce travail à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenu durant les moments les plus pénibles de ce long chemin et qui ont sacrifié toute leur vie afin de me voir devenir ce que je suis à présent.*

*Ma grande mère qui était à mes côtés, qu'elle n'a pas cessé de me soutenir durant toute ma vie, et mon grand-père Allah ychafih.*

*A mes sœurs; mes oncles et à toute ma famille.*

*A mes amis ; A tous ceux qui me sont chers.*

*Pour leur présence de tous les instants, Pour le soutien qu'ils m'ont apporté, Avec toute mon affection et ma reconnaissance.*

*Je ne serai pas ce que je suis maintenant sans vous, je vous aime et je vous remercie infiniment d'être là.*

## Dédicaces Mehdi

*Tous d'abord je remercie le bon Dieu qui m'a donné le courage pour arriver à ce stade de fin d'étude.*

*Je dédie ce précieux mémoire à tous ceux qui ont contribué à ma réussite, à mes très chers parents, frère et sœurs et mes grands-parents qui n'ont cessé de m'encourager et de me soutenir tout au long de mes études, dans les bons comme les mauvais moments.*

*A ma future femme d'avoir toujours été là pour moi, de me remonter le moral, de m'encourager et de me motiver, un vrai exemple de courage et de générosité.*

*A toute ma famille qui m'encourage de près ou de loin.*

*A mon binôme, pour sa gentillesse, sa patience et sa confiance. C'était un bonheur pour moi de travailler avec lui sur ce mémoire sans oublier mes amis.*

*Les mots ne suffiront jamais pour exprimer à quel point je vous aime tous et à quel point je suis si heureux de vous avoir dans ma vie,  
Merci d'exister.*

## Résumé

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection des armatures dans le béton a connu une évolution remarquable durant ces dernières décennies, les chercheurs ne cessent à trouver des produits qui procurent une efficacité remarquable sans d'autant influencer les propriétés du béton.

Dans ce travail de recherche à caractère expérimental, nous avons testé le thiocyanate de potassium "KSCN" dans un milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures afin d'évaluer son efficacité inhibitrice. Nous avons ainsi étudié l'influence de la concentration, du temps d'immersion, de la température et du pH sur les processus de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur à l'aide des mesures gravimétriques. Puis nous avons déterminé la nature de l'adsorption en corrélant aux modèles d'isothermes d'adsorption, dans notre cas le modèle de Langmuir était le plus adéquat.

En partie finale nous avons introduit le thiocyanate de potassium sous forme d'un adjuvant mélangé à l'eau de gâchage du mortier pour évaluer ses effets sur les propriétés de la pâte cimentaire et les résistances mécaniques du mortier.

**Mots clés :** Acier, Corrosion, Inhibiteur, thiocyanate de potassium, Mesures gravimétriques, Milieu synthétique du béton.

## ملخص

لقد شهد استخدام مثبتات التآكل كوسيلة لحماية حديد الخرسانة من الصدئ والتآكل تطوراً ملحوظاً خلال العقود الأخيرة، حيث يسعى الباحثون باستمرار إلى إيجاد منتجات جديدة توفر كفاءة ملحوظة دون التأثير السلبي على خصائص الخرسانة.

" كمنبث للتآكل في وسط KSCN في بحثنا التجريبي هذا، اختبرنا ثيوسيانات البوتاسيوم " صناعي يحاكي الخرسانة الملوثة بالكلوريد لتقييم كفاءته المثبطة. لقد قمنا بدراسة تأثير ومدة الغمر، درجة الحرارة ودرجة الحموضة على عمليات التآكل في غياب التركيز، ووجود المنبث باستخدام قياسات الوزن المفقود وبعد ذلك حددنا طبيعة الامتزاز عن طريق هو Langmuir الارتباط بأنماط الأيزوثيرم للامتزاز، في حالتنا كان نموذج لانغمير الأنسب.

في الجزء الأخير، قمنا بمزج ثيوسيانات البوتاسيوم بماء خلط الملاط لتقييم آثاره على خصائص معجون الأسمنت والقدرة الميكانيكية لملاط الخرسانة.

**الكلمات المفتاحية:** الحديد، التآكل، المنبث، ثيوسيانات البوتاسيوم، قياسات الجاذبية، الوسط الصناعي للخرسانة.

## Abstract

The use of corrosion inhibitors for protecting reinforcements in concrete has undergone a remarkable evolution during the last decades; researchers are constantly finding products that provide remarkable efficiency without affecting the properties of concrete.

In this experimental research, we tested potassium thiocyanate "KSCN" in concrete medium contaminated with chlorides in order to evaluate its inhibitory efficiency. We have studied the influence of concentration, immersion time, temperature and pH on the corrosion processes in the absence and presence of inhibitor using gravimetric measurements and then we have determined the nature of adsorption by correlating with adsorption isotherm, in our case the Langmuir model was the most adequate.

In the final part we introduced potassium thiocyanate as an admixture mixed with the water of the mortar to evaluate its effects on the properties of the cement paste and mortar's mechanical strengths.

**Key words:** Steel, Corrosion, Inhibitor, Potassium thiocyanate, Gravimetric measurements, Synthetic medium of concrete.

# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	vi
<b>Liste des annotations</b> .....	ix
<b>Liste des Figures</b> .....	x
<b>Liste des Tableaux</b> .....	xiii
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1: Généralités sur la corrosion</b> .....	4
1.1 Introduction.....	5
1.2 Définition de la corrosion.....	5
1.3 Moyens de protection contre la corrosion des armatures.....	6
1.3.1 Mode Préventif.....	6
1.3.2 Mode Réparateur.....	8
1.4 Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	9
1.4.1 Définition des inhibiteurs de corrosion.....	9
1.4.2 Classe des inhibiteurs de corrosion.....	9
1.4.3 Modes d'adsorption du film inhibiteur.....	16
1.4.4 Introduction du thiocyanate de potassium comme inhibiteur de corrosion.....	17
1.5 Conclusion.....	18
<b>Chapitre 2: Etat de l'art</b> .....	20
2.1 Introduction.....	21
2.2 Application du thiocyanate dans l'inhibition de la corrosion .....	21
2.3 Conclusion .....	29
<b>Chapitre 3: Partie Expérimentale : méthodes et mesures</b> .....	30
3. 1 Introduction.....	31
3.2 Les mesures Gravimétriques.....	32
3.2.1 Préparation de l'acier (Acier C38).....	32
3.2.2 Préparation du Milieu d'étude.....	34
3.2.3 Matériel nécessaire.....	34
3.2.4 Inhibiteur utilisé.....	35
3.2.5 Procédé des mesures gravimétriques.....	36
3.3 Avantages et inconvénients de la méthode Gravimétrique.....	37

3.3.1 Avantages de la méthode Gravimétrique.....	37
3.3.2 Inconvénients.....	37
3.4 Effet de la concentration.....	38
3.5 Effet du temps d'immersion.....	38
3.6 Effet de la température .....	38
3.7 Effet du pH.....	39
3.8 Etude des isothermes d'adsorption .....	39
3.8.1 Définition.....	39
3.8.2 Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	40
3.9 Conclusion .....	45
<b>Chapitre 4: Résultats et interprétations .....</b>	<b>46</b>
4.1 Introduction .....	47
4.2 Effet de la concentration.....	47
4.2.1. Résultats.....	47
4.2.2 Interprétation des résultats.....	49
4.3 Effet du temps d'immersion.....	49
4.3.1 Interprétation des résultats.....	50
4.3.2 Comparaison entre les résultats de 24h et 72h d'immersion.....	50
4.3.3 Interprétation des résultats.....	52
4.4 Influence de la température.....	53
4.4.1 Résultats obtenus.....	53
4.4.2 Interprétation des résultats.....	55
4.4.3 Effet des fortes concentrations.....	55
4.5 Effet du pH.....	56
4.5.1. Evolution du pH en fonction de la variation de la concentration du KSCN...56	
4.5.2 Evolution du pH en fonction du temps d'immersion .....	57
4.5.3 Evolution du pH en fonction de la variation des températures.....	58
4.5.4 Interprétation des résultats.....	59
4.6 Isothermes d'adsorption .....	59
4.6.1 Modèle de Langmuir .....	60
4.6.2 Modèle de Freundlich.....	62
4.6.3 Modèle de Frumkin.....	63
4.6.4 Modèle de Temkin.....	64
4.7 Conclusion .....	66
<b>Chapitre 5: Influence du thiocyanate de potassium sur les propriétés du mortier... 67</b>	
5.1 Introduction .....	68
5.2 Influence du thiocyanate de potassium sur la pâte cimentaire .....	69
5.2.1 L'essai de consistance du ciment .....	69



5.2.2 L'essai de prise du ciment .....	72
5.3 Influence du thiocyanate de potassium sur les propriétés mécaniques du mortier.....	73
5.3.1 Préparation des Mortiers .....	74
5.3.2 Essais destructifs sur mortiers durcis .....	75
5.4 Conclusion .....	81
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>82</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>85</b>
<b>Les normes .....</b>	<b>92</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>93</b>

# Liste des Annotations

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
KSCN	Thiocyanate de potassium
$\Delta m$	perte de masse (différence entre M1 et M2)
$M_i$	masse initiale
$M_f$	masse finale
S	la surface du métal
t	temps d'immersion
$V_{corr}$	vitesse de corrosion
T	Température
E (%)	L'efficacité inhibitrice
C, $C_{inh}$	concentration de l'inhibiteur
$\Theta$	taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion
K, $K_{ads}$	constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur
a	coefficient d'interaction
n	intensité d'adsorption
$\Delta G_{ads}$	l'enthalpie libre standard d'adsorption
R	la constante du gaz
$R_f$	résistance à la flexion
$R_c$	résistance à la compression
$F_c$	la charge de rupture a la compression (N)
b	la cote de la section carré (épprouvette)
l	distance entre les appuis (mm)
P	la charge appliquée au milieu du prisme a la rupture (N)

## Liste des Figures

### Chapitre 1:

<b>Figure 1.1 :</b> Condition de corrosion des armatures.....	6
<b>Figure 1.2:</b> Revêtement par dépôt électrolytique.....	8
<b>Figure 1.3:</b> Principe de la protection cathodique.....	8
<b>Figure 1.4 :</b> Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	11
<b>Figure 1.5 :</b> Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	13
<b>Figure 1.6 :</b> Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique .....	14
<b>Figure 1.7 :</b> Schéma de la structure moléculaire du KSCN.....	18

### Chapitre 3:

<b>Figure 3.1 :</b> Organigramme définissant les étapes de travail.....	31
<b>Figure 3.2:</b> Les pièces utilisées après polissage.....	33
<b>Figure 3.3:</b> Matériel nécessaire pour les essais gravimétriques.....	35
<b>Figure 3.4 :</b> Inhibiteur d'étude.....	35
<b>Figure 3.5:</b> Mise en place des pièces dans les béchers, ensuite dans le bain thermostat.....	36
<b>Figure 3.6:</b> Schématisation du modèle de Langmuir.....	40
<b>Figure 3.7:</b> Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Langmuir.....	41
<b>Figure 3.8:</b> Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Freundlich.....	42
<b>Figure 3.9:</b> Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Frumkin.....	43
<b>Figure 3.10:</b> Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Temkin.....	44

### Chapitre 4:

<b>Figure 4.1:</b> Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium.....	48
---	----

<b>Figure 4.2:</b> Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium.....	49
<b>Figure 4.3:</b> Comparaison entre les vitesses de corrosion en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium entre 24h et 72h.....	51
<b>Figure 4.4:</b> Comparaison entre les efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium entre 24h et 72h.....	52
<b>Figure 4.5:</b> Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la concentration de KSCN à différentes température 25°, 35° et 45°C.....	54
<b>Figure 4.6:</b> Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la concentration de KSCN à différentes température 25°, 35° et 45°C.....	54
<b>Figure 4.7 :</b> Evolution du pH en fonction des durées d'immersion.....	57
<b>Figure 4.8 :</b> Evolution du pH en fonction de la variation des températures : T25°, 35° et 45°c.....	58
<b>Figure 4.9:</b> Droites représentant le modèle d'adsorption de Langmuir.....	60
<b>Figure 4.10:</b> Droites d'Arrhenius représentant le modèle d'adsorption de Freundlich) .....	63
<b>Figure 4.11 :</b> Droites d'Arrhenius représentant le modèle d'adsorption de Frumkin.....	64
<b>Figure 4.12:</b> Droites d'Arrhenius représentant le modèle d'adsorption de Temkin..	65
 <b>Chapitre 5:</b>	
<b>Figure 5.1:</b> Organigramme décrivant les étapes de travail.....	69
<b>Figure 5.2:</b> Matériel nécessaire pour l'essai de consistance du ciment.....	70
<b>Figure 5.3:</b> Essai de prise du ciment à l'aide de l'aiguille Vicat.....	73
<b>Figure 5.4:</b> Mortiers introduits dans les moules prismatiques 4*4*16 après 24h.....	75
<b>Figure 5.5:</b> Mortiers destinés aux essais destructifs.....	75
<b>Figure 5.6:</b> Schéma d'un mortier introduit dans l'appareil.....	76
<b>Figure 5.7:</b> Dispositif de l'essai de traction par flexion.....	76
<b>Figure 5.8:</b> Etat des mortiers après rupture.....	77
<b>Figure 5.9:</b> Comparaison des résistances à la traction par flexion des mortiers à 7 et 28 jours avec et sans inhibiteur (thiocyanate de potassium).....	78
<b>Figure 5.10:</b> Dispositif de l'essai de compression.....	79
<b>Figure 5.11:</b> Comparaison des résistances à la compression des mortiers à 7 et 28 jours avec et sans inhibiteur (thiocyanate de potassium).....	80

# Liste des Tableaux

## Chapitre 2:

**Tableau 2.1 :** Effet inhibiteur de plusieurs composants..... 21

**Tableau 2.2 :** Taux de corrosion après sept jours d'immersion de l'acier dans un milieu salée avec  $ZnBr_2$ ..... 22

## Chapitre 3:

**Tableau 3.1 :** Composition de l'acier testé.....33

**Tableau 3.2 :** Composition du milieu synthétique du béton..... 34

## Chapitre 4:

**Tableau 4.1 :** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration en inhibiteur sur une durée de 24h..... 48

**Tableau 4.2 :** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium sur une durée de 24h à T 25°C..... 50

**Tableau 4.3:** Comparaison entre les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices en fonction de la concentration en thiocyanate de potassium entre 24h et 72h..... 51

**Tableau 4.4 :** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium à T 35° et 45°C..... 53

**Tableau 4.5 :** Valeurs des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium sur une durée de 7 jours à T25°C..... 55

**Tableau 4.6 :** Les valeurs du pH enregistrés à t initial et t 24h à T 25°C.....56

**Tableau 4.7 :** Les valeurs du pH enregistrés à t initial, t 24h, t 72h et t 168h à T25°C.....57

**Tableau 4.8:** Les valeurs du pH enregistrés à t initial et après 24h à T 25°, 35° et 45°C..... 58

**Tableau 4.9:** Paramètres de Langmuir..... 60

<b>Tableau 4.10:</b> Valeurs des coefficients d'adsorption $K_{ads}$ et l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_{ads}$ pour l'inhibiteur d'étude (KSCN).....	61
<b>Tableau 4.11:</b> Paramètres de Freundlich.....	62
<b>Tableau 4.12:</b> Paramètres de Frumkin.....	63
<b>Tableau 4.13:</b> Paramètres de Temkin.....	65

## Chapitre 5:

<b>Tableau 5.1:</b> Les durées et état du malaxage.....	71
<b>Tableau 5.2:</b> Résultats de l'essai de consistance du ciment.....	71
<b>Tableau 5.3:</b> Résultats de l'essai de prise du ciment.....	73
<b>Tableau 5.4:</b> La composition du mortier 1:3.....	74
<b>Tableau 5.5:</b> Résistances moyennes en flexion du mortier.....	77
<b>Tableau 5.6:</b> Résistances moyennes en compression du mortier.....	80

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale :

L'un des grands piliers du génie civil c'est la construction en béton armée qui est utilisé depuis plusieurs siècles, mais malgré cela on n'arrive toujours pas à gérer certaines pathologies qui provoquent la dégradation de ces ouvrages à long terme.

L'une de ces pathologies, est la corrosion des armatures dans le béton, qui est l'origine des gonflements et éclats observés dans le béton et surtout la perte des caractéristiques mécaniques de la structure qui provoque par la suite son vieillissement, ainsi des surcoûts importants liés à sa maintenance et sa réparation, ce qui nous amène à consacrer cette étude à caractère expérimental qui se base sur la logique préventive afin d'établir des recommandations tentant d'inhiber les effets de cette maladie de manière à retarder le vieillissement de ces ouvrages confrontés à ces problèmes de corrosion.

Cette corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [FHWA LAB; 2001].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosifs efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux produits inhibiteurs.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [Heitz E; 1975].



Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, car les produits utilisés sont d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Dans ce contexte, nous avons testé dans le cadre de notre projet d'étude un produit chimique qui est le thiocyanate de potassium ne présentant pas des effets de toxicité et qui a fait l'objet d'études antérieures dans des milieux différents que le nôtre, afin d'évaluer son efficacité inhibitrice contre la corrosion des armatures dans le béton. En effet, les essais ont été réalisés dans des milieux synthétiques simulant les pores du béton contaminés par les chlorures à 3% (milieu de la méditerranée) par mesures gravimétriques.

Le présent mémoire est scindé sur cinq chapitres :

Dans le chapitre 1, on introduit des généralités sur la corrosion et les moyens de lutte contre cette pathologie qui produit la ruine des structures en béton armé.

Dans le chapitre 2, on présentera un Etat de l'art sur le thiocyanate de potassium et ses applications dans le domaine de l'inhibition de la corrosion dans différents milieux.

Le chapitre 3 sera consacré à la partie expérimentale, en citant les bancs d'essais effectués dans ce travail, les méthodes et moyens de mesures abordés ainsi que les matériaux utilisés pour élaborer cette étude.

Alors que le chapitre 4, traitera les résultats obtenus avec commentaires, on pourra ainsi évaluer l'efficacité inhibitrice du produit testé et son aptitude à être introduit dans le béton.

Dans le chapitre 5, après avoir évalué la concentration optimale du produit testé, on s'intéressera à son introduction d'abord dans les mortiers, à cet effet des essais sur les performances mécaniques de mortiers contenant une concentration optimale du thiocyanate de potassium seront réalisés sur des éprouvettes prismatiques afin d'évaluer l'influence de ce produit sur les résistances mécaniques des mortiers.

A la fin, une conclusion générale émanant sur l'interprétation du fruit du travail élaboré sera présentée avec des perspectives d'étude.

**Chapitre 1:**  
**Généralités sur la corrosion**

## 1.1 Introduction :

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres.

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [Benard et al; 1969].

## 1.2 Définition de la corrosion :

Selon la norme ISO 8044 (1999), la définition officielle de la corrosion, est la suivante :

« Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs ».

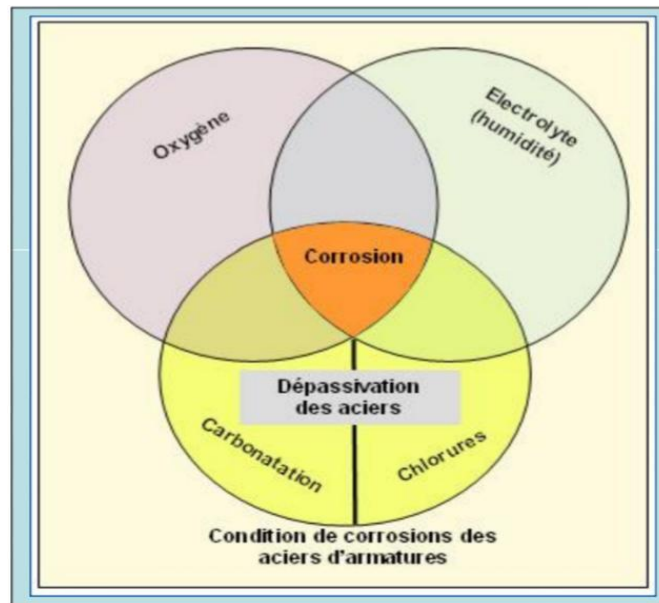
La corrosion est, donc, la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement.

C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate..., plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. La corrosion peut être sèche (dans l'air) ou humide (dans l'eau) [Boukhatem et al ; 2016].

Les deux principaux facteurs de détérioration du béton par corrosion des armatures sont :

- La carbonatation
- La pénétration des chlorures

Qui provoquent la destruction du film de passivation.



**Figure 1.1 :** Condition de corrosion des armatures [Brühwiller, 1999] cité par [parexgroupe ; 2016].

La corrosion des aciers commence par la dépasseivation des armatures qui est initiée lorsque le front de carbonatation ou de pénétration des ions chlore atteint le premier lit d'armature. La corrosion des aciers devient possible en présence d'oxygène et d'humidité comme présenté dans Figure 1.1 [parexgroupe ; 2016].

### 1.3 Moyens de protection contre la corrosion des armatures :

Il existe plusieurs moyens de lutte contre la corrosion des armatures dans le béton qu'on peut les classer suivant plusieurs critères : le type d'application, le temps de mis en œuvre, l'adjuvantation, le revêtement avant ou après le traitement des armatures.....

#### 1.3.1 Mode préventif :

Ce système préventif consiste à créer sur la surface de l'armature à protéger, une couche protectrice inaltérable et imperméable afin d'isoler le métal du milieu ambiant. Pour cela il faut préparer cette surface par:

- dégraissage,
- décapage et,
- polissage.

On distingue éventuellement :

##### 1.3.1.1 Les revêtements courants :

- Huiles et graisses, minérales ou neutres, ex: vaseline

- Peintures et vernis : soit en impressions en couche primaire réalisant la base d'accrochage de la peinture soit en couche de finition qui définit ainsi la couche protectrice qui peut être:

### 1.3.1.2 Les revêtements Chimiques :

Ils font appel à une réaction chimique pour créer à la surface de la pièce une couche protectrice imperméable et parfaitement adhérente. Cette protection réalise une excellente base pour les injections de béton, on distingue parmi les revêtements chimiques :

- **La phosphatation (pour métaux ferreux) :**

Par bain antirouille : les pièces sont immergées dans un bain d'acide phosphorique + bioxyde de manganèse (durée 2h), on obtient une couche protectrice noire, verdâtre.

### 1.3.1.3 Les revêtements par voie thermique (Métallisation) :

Cette méthode consiste à réaliser un dépôt à l'aide de métaux protecteurs soit par :

- **étamage :**

Consiste à l'immersion des pièces dans un bain d'étain liquide (250°C), on diminue l'excédent d'étain par essuyage.

- **galvanisation :**

Immersion des pièces dans un bain de zinc liquide à une température d'environ 450°C, on ajoute un corps réducteur pour protéger le zinc contre l'oxydation.

- **Shoopage (projection plasma) :**

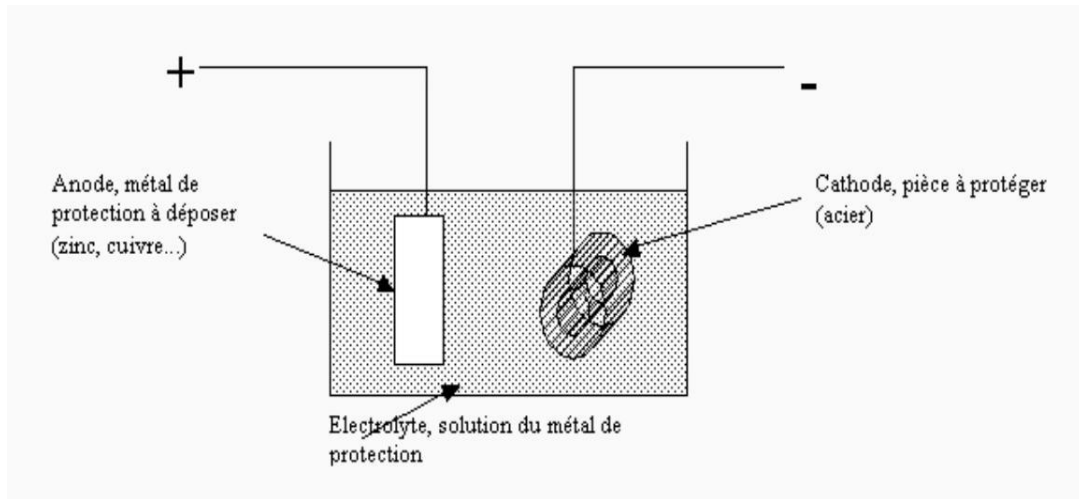
Il s'agit de projeter sous l'action d'un fluide gazeux sur une surface préalablement préparée de fines particules de métal fondu ou ramolli au moyen d'une source de chaleur. Le métal est fragmenté puis fondu en fines gouttelettes avant d'être projeté à grande vitesse (200 m/s).

L'application est réalisée par des pistolets à gaz ou électriques (fusion) alimentés par projection d'air comprimé.

### 1.3.1.4 Les revêtements par dépôt électrolytique :

Le métal à déposer est placé à l'anode(+), le métal à recouvrir est placé à la cathode(-), le bac contient une solution de sels du métal à déposer.

Sous l'effet du passage du courant il y a un déséquilibre de l'électrolyte qui se dépose à la cathode, puis épuisé, se recharge à l'anode. Ainsi, l'anode se dissout et vient recouvrir la pièce à protéger (acier) du métal protecteur (cuivre, nickel, chrome, argent, zinc, cadmium...).

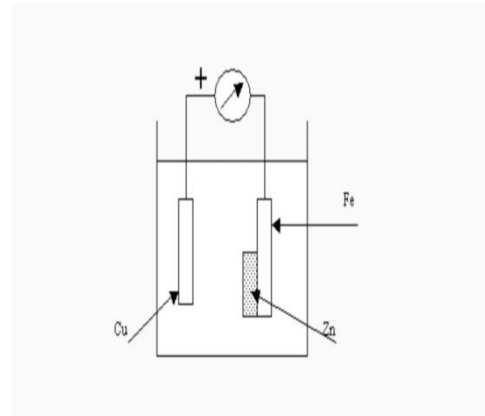


**Figure 1.2:** Revêtement par dépôt électrolytique [clavidal ; 2014].

### 1.3.1.5 Protection Cathodique :

Afin d'éviter la destruction des pièces électrochimiquement négatives (corrosion électrochimique), on monte une pièce encore plus électrochimiquement négative de façon à dévier l'effet de pile, cette cathode se détériore à la place des pièces à protéger.

Exemples: protection des coques et hélice de bateaux, des câbles sous-marins, des réservoirs (électrode en magnésium) [cla.vidal ; 2014].



**Figure 1.3:** Principe de la protection cathodique [clavidal ; 2014].

### 1.3.1.6 Les Inhibiteurs de corrosion :

C'est une nouvelle alternative qui a été initiée depuis ces dernières décennies et qui consiste à intégrer une faible concentration de produit chimique ou vert à la masse du béton frais ou par imprégnation sur paroi de béton durci, ceci sera expliqué dans la section suivante.

En outre, des solutions préventives complémentaires existent également pour renforcer la durabilité des structures en béton armé.

- L'optimisation de la compacité du béton permet d'atteindre des performances élevées vis-à-vis des risques de corrosion.
- Les dispositions constructives de l'Eurocode 2 en termes d'enrobage des armatures prennent en compte l'utilisation des aciers inoxydables et permettrait non seulement

une amélioration de la sécurité et de l'esthétique durable des ouvrages. [MAI-NHU J.; 2015]

### **1.3.2 Mode Réparateur :**

- Pour réparer des structures en béton armé montrant des éclatements dus à la corrosion, il est habituel de dégager les armatures sur une épaisseur d'environ 10 cm. La surface est ensuite reconstituée par un mortier spécial ou un béton projeté.
- Cette méthode est toutefois coûteuse, très intrusive, les réparations montrent le plus souvent une importante fissuration après quelques mois, suite aux tensions générées par les retraits du mortier de réparation.
- Ces fissures peuvent permettre une recontamination rapide du béton par les sels de déverglaçage. Enfin, la contamination des zones avoisinant les réparations peut être suffisante pour permettre la poursuite des phénomènes de corrosion des armatures.

## **1.4 Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton :**

Il existe diverses méthodes pour lutter et protéger l'acier contre la corrosion. Parmi ces méthodes l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est un moyen facile et efficace de protection des armatures dans le béton.

### **1.4.1 Définition des inhibiteurs de corrosion :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif".

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineers (NACE) " est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [Van Mier J.G.M; 1997].

### **1.4.2 Classe des inhibiteurs de corrosion :**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguent

Les unes des autres de diverses manières :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en quatre groupes			
<b>1<sup>er</sup> Groupe:</b>	<b>2<sup>ème</sup> Groupe</b>	<b>3<sup>ème</sup> Groupe</b>	<b>4<sup>ème</sup> Groupe</b>
Suivant la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).	Suivant leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).	Suivant leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).	Suivant leur domaine d'application.

#### 1.4.2.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :

##### a) Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont destinées à un développement efficace en termes d'inhibition de la corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès des agents agressifs la solution au métal.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [Fiaud C. et al ; 2002].

Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que : l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.



## b) Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, .... [[Rozenfeld I.L; 1981],[Nathan C.C; 1973]].

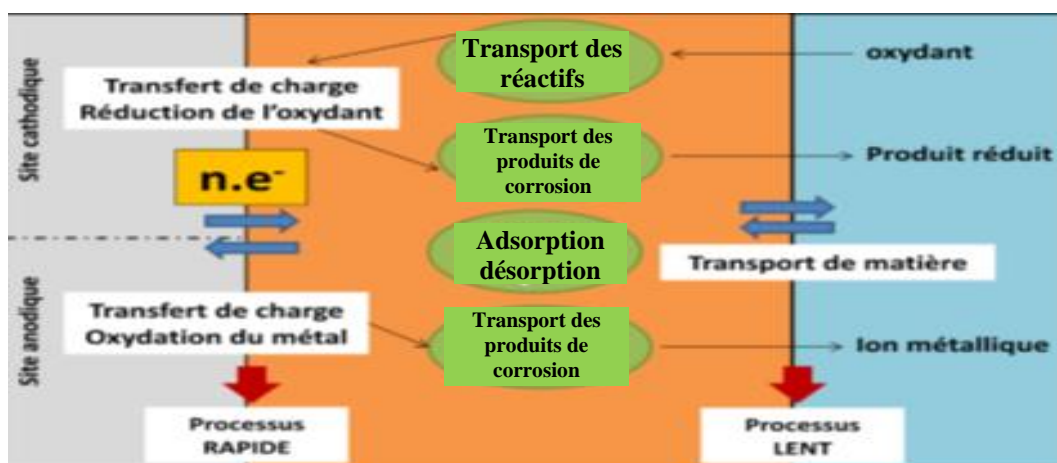
Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [Locquet S; 2002].

### 1.4.2.2 Classement selon le mécanisme d'action :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera.

Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) (Figure.1.4).



**Figure 1.4 :** Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [Faustin ; 2013].

L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique.

Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils contribuent à la formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde en formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous [Faustin ;2013].

#### **a) Mécanisme d'action électrochimique :**

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation).
- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution.

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (Figure 1.5).

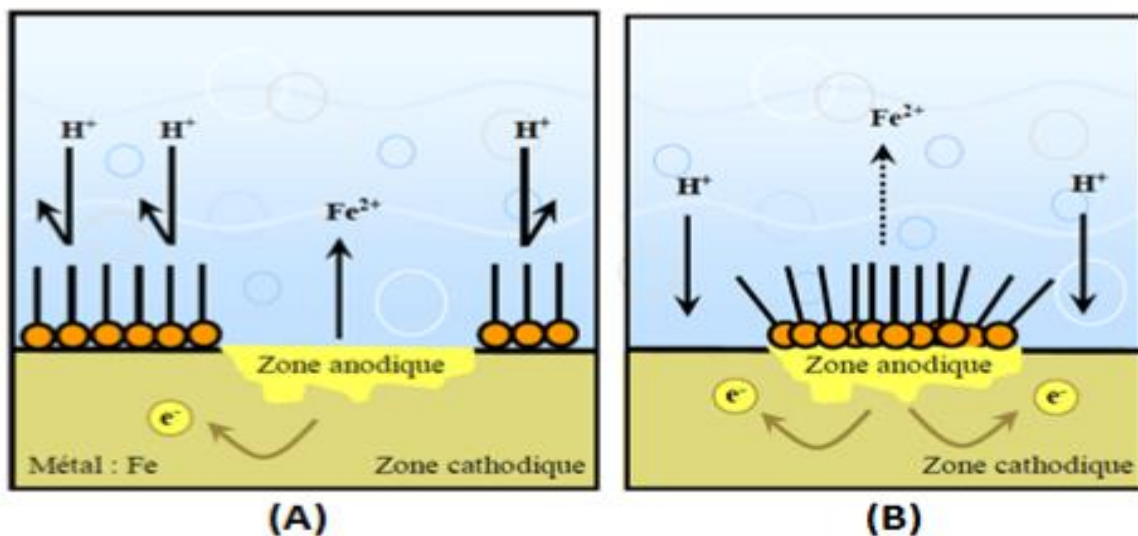
Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas-là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus performants que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial.
- Le renforcement d'une barrière préexistante: en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de molécules inhibitrices sur la surface métallique.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif: ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



**Figure 1.5 :** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [Schaschl E; 1973].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects: un aspect "mécanisme" (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un

aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

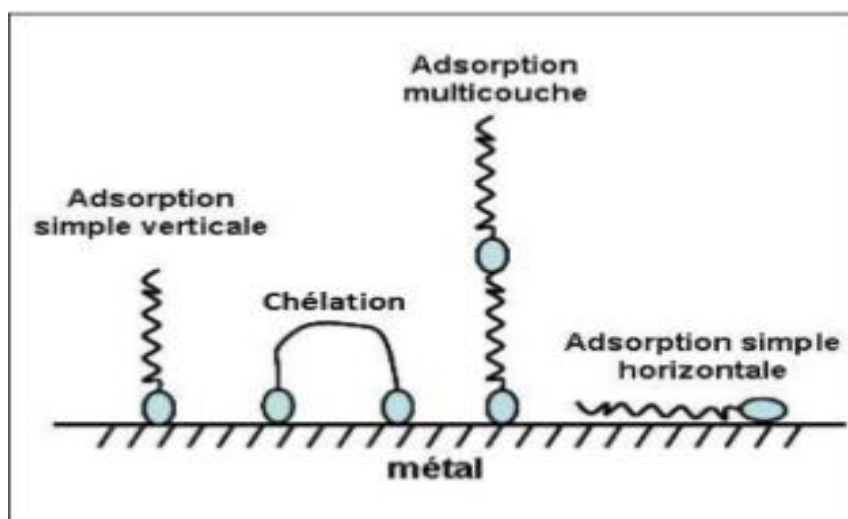
### b) Mécanismes d'action inter faciale :

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal, alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

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

Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [Thomas J.G.N; 1980].

L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure 1.6.



**Figure 1.6 :** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

[Thomas J.G.N; 1980].

**❖ Adsorption physique :**

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée.

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [Antropov L.I.; 1962]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée; en revanche, les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions  $\text{Cl}^-$  dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires  $(\text{RNH}_4)^+$  en milieu acide [Antropov L.I.; 1962].

Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions  $(\text{RNH}_4)^+$  ne pourront pas s'adsorber électro statiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur.

L'addition d'ions  $\text{Cl}^-$  qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions  $(\text{RNH}_4)^+$  deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

**❖ Chimisorption :**

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de la physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [Hackerman N et al; 1954].

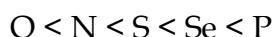
La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques [Hackerman N et al; 1954].

La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmentent avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [[McCafferty E; 1979], [Trabanelli G; 1987]].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Oxygène < Azote < Soufre < Sélénium < Phosphore

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [[Sathianandhan B et al; 1970], [Chadwick D et al; 1978]].

Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que  $\text{NH}_2^-$  (amine),  $\text{SH}^-$  (mercapto),  $\text{OH}^-$  (hydroxyle),  $\text{PO}_3^{2-}$  (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Fig.1.6).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [Annand R.R et al; 1965];
- L'influence exercée par le poids moléculaire [Trabanelli G et al; 1968] ;

- L'importance de la configuration moléculaire [Zucchi F et al ; 1968];
- L'influence de la nature des substituants [Hackerman N et al; 1954].

#### 1.4.2.3 Classement selon le domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures à base aqueuse, en outre, les inhibiteurs pour milieux alcalins servent à renforcer le film passif déjà existant contournant l'armature et ainsi conserver la passivité de cette dernière.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu alcalin.

#### 1.4.3 Modes d'adsorption du film inhibiteur :

L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal conduit par conséquent à la formation d'un film inhibiteur protecteur contre la corrosion, le type d'adsorption peut être défini selon plusieurs modèles.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné.

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques, les plus souvent rencontrés dans le cadre du film protecteur formé sur la surface des armatures sont les modèles suivants : Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin.

**Langmuir :** Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante.

**Temkin** : Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

**Freundlich** : L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n).

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

#### 1.4.4 Introduction du thiocyanate de potassium comme inhibiteur de corrosion :

Dans ce travail nous avons testé un produit chimique inorganique qui est : le thiocyanate de potassium "KSCN" et son habilité à être introduit comme inhibiteur de corrosion des armatures dans le béton. De ce fait on a commencé les essais d'abord dans des solutions qui simulent les pores du béton puis on a intégré une concentration optimale à l'eau de gâchage du mortier pour tester ses performances mécaniques.

Le thiocyanate de potassium a été testé comme inhibiteur de corrosion dans divers milieux et a prouvé son efficacité dans le milieu acide [Faustin ; 2013].

##### 1.4.4.1 Définition :

Le thiocyanate de potassium est le composé chimique minéral dont la formule moléculaire est KSCN. C'est un sel important de l'anion thiocyanate, l'un des pseudos halogénures. Le composé a un point de fusion bas par rapport à la plupart des autres sels inorganiques. [lab MAT ; 2014]

##### 1.4.4.2 Structure moléculaire :

Etat physique : poudre blanche sous forme de cristaux

Masse molaire : 97,181 g/mol

Formule : KSCN

Masse volumique : 1,89 g/cm<sup>3</sup>

Point d'ébullition : 500 °C

Point de fusion : 173 °C

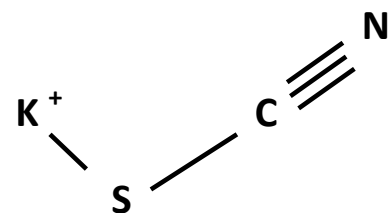


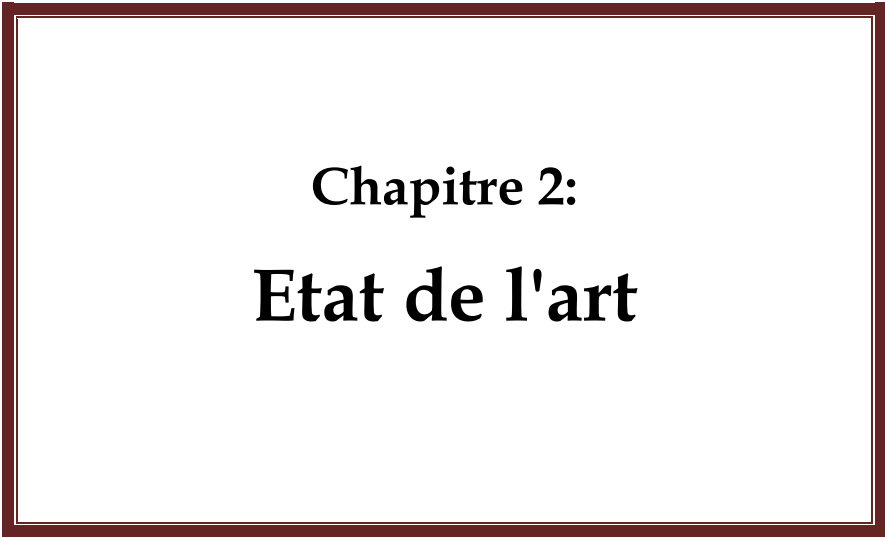
Figure 1.7 : schéma de la structure moléculaire du KSCN



## 1.5 Conclusion :

Dans cette première partie, nous avons initié à l'introduction du phénomène de corrosion ainsi qu'aux différents moyens de lutte contre cette pathologie, on s'intéresse plus particulièrement à la corrosion des armatures dans le béton susceptible de provoquer la ruine des structures. Ainsi l'application des inhibiteurs de corrosion comme première alternative a prouvé des avantages accrus en termes de prévention contre la corrosion des armatures.

Dans le chapitre suivant on introduira un état de l'art sur les inhibiteurs de corrosion appliqués dans le béton et plus particulièrement le produit testé dans notre étude qui est le thiocyanate de potassium.



**Chapitre 2:**  
**Etat de l'art**

## 2.1 Introduction :

Le thiocyanate de potassium et certain des dérivé de la thiocyanate ont fait l'objet de plusieurs recherches liées à l'inhibition de la corrosion dans différents milieux par des diverses méthodes, dans ce chapitre, on va vous présenter une synthèse sur quelques recherche qui ont fait une application de ces produits protecteurs pour inhiber ce phénomène de corrosion.

## 2.2 Application du thiocyanate dans l'inhibition de la corrosion :

Weiming et al [Weiming WU et al, 2013] ont étudié l'efficacité inhibitrice de quatre inhibiteurs de corrosion sur des aciers doux dans une solution à 5% de fluor d'hydrogène par la méthode de perte de masse, les résultats obtenus après 24 heures sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1 :** Effet inhibiteur de plusieurs composants [Weiming WU et al, 2013]

Concentration(g/L)	Chemical	Initial weight(g)	After-corrosion weight (g)	Corrosion rate (g/m <sup>2</sup> .d)	Inhibition efficiency (%)
0	—	7.2887	7.1498	0.0726	—
2.5	Potassium thiocyanate	7.3301	7.3145	0.0058	92.01
	Hexamethylenetetramine	6.9377	6.882	0.0206	71.26
	Thiourea	6.7868	6.7761	0.0046	94.86
	N,N-dimethylformamide	7.7209	7.6578	0.0233	67.91
5	Potassium thiocyanate	7.8565	7.8422	0.0053	92.7
	Hexamethylenetetramine	6.7599	6.739	0.0077	89.39
	Thiourea	7.7037	7.6926	0.0041	94.74
	N,N-dimethylformamide	7.3262	7.2609	0.0242	66.67
10	Potassium thiocyanate	7.3619	7.3454	0.0061	91.6
	Hexamethylenetetramine	6.892	6.8155	0.0283	61.02
	Thiourea	7.837	7.8225	0.0054	93.07
	N,N-dimethylformamide	6.7325	6.6763	0.0208	71.35

Les résultats montrent que la thiourée, le thiocyanate de potassium et l'hexaméthylènetétramine ont un bon effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier, dans le cas du thiocyanate de potassium l'efficacité inhibitrice a atteint 92,7% a un dosage de 5g/l et pour La thiourée l'efficacité inhibitrice était de 94,86% a un dosage de 2.5g/l. Ils ont aussi conclu que tous ces produits chimiques ont des atomes de soufre ou d'azote. L'atome S ou l'atome N a une paire d'électrons isolée; ce qui favorise la formation d'une liaison attractante avec le métal et par ailleurs ceci conduit à la formation d'un film protecteur rigide sur la surface métallique.

Ke et al [Ke M et al, 2006] ont réalisé des expériences sur l'efficacité inhibitrice des sels de thiocyanate SCN (NaSCN, KSCN et NH<sub>4</sub>SCN) sur la corrosion de l'acier au carbone C4130 et l'effet de température (93,34° et 162,79°) dans un milieu d'eau

salée avec  $ZnBr_2$ , pour une durée de 7 (sept) jours. Les résultats de cet essai se résument dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2.2** : Taux de corrosion après sept jours d'immersion de l'acier dans un milieu salée avec  $ZnBr_2$  [Ke M. et al, 2006]

Density ppg	Inhibitor Applied	Temp °F	Corr. Rates mpy
19.2	No	200	22.0
19.2	0.4% NaSCN	200	3.5
19.2	0.4% KSCN	200	3.6
19.2	0.4% $NH_4SCN$	200	3.4
17.6	No	325	20.3
17.6	0.25% NaSCN	325	1.5
17.6	0.25% KSCN	325	1.5
17.6	0.25% $NH_4SCN$	325	1.5

Comme le montre le tableau 2.2, dans le milieu salé de  $ZnBr_2$  avec une densité de 19,2 ppg et une température de 200°F, en présence de 0,4% de thiocyanate (NaSCN, KSCN ou  $NH_4SCN$ ) les taux de corrosion de l'acier carboné sont considérablement réduits. Par ailleurs, avec une densité de 17,6 ppg et une température de 325°F, avec 0,25% de thiocyanate utilisé comme traitement inhibiteur (NaSCN, KSCN ou  $NH_4SCN$ ) les taux de corrosion de l'acier carboné ont diminué encore plus.

Ces données indiquent que les thiocyanates de sodium NaSCN, de potassium KSCN et d'ammonium  $NH_4SCN$ , sont des inhibiteurs très efficaces pour la protection des aciers au carbone à haute température.

Anejjar A. et al [Anejjar A et al, 2013] ont étudié par plusieurs expériences l'effet du thiocyanate de potassium (KSCN) sur la corrosion de l'acier au carbone (C) dans un milieu HCl 1 M par trois méthodes (polarisation linéaire, impédance électrochimique et mesures de perte de masse. Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations de KSCN allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  M indiquent qu'avec l'augmentation des concentrations de KSCN, les courants anodiques et cathodiques ont été inhibés. Ce résultat confirme que l'addition de l'inhibiteur KSCN étant de type mixte réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction de dégagement d'hydrogène. Toutefois, la concentration optimale a été détectée à  $10^{-2}$  M en procurant une efficacité inhibitrice cathodique prédominante dans la solution acide de 80,28%.

D'après le tracé des spectres d'impédance électrochimique, ils ont remarqué que la présence de KSCN améliore les valeurs de Résistance de transfert de charge et réduit les valeurs de la capacité double couche.

Tandis que l'efficacité d'inhibition maximale obtenue par les mesures de perte de masse de l'acier au carbone pour différentes concentrations de KSCN dans 1M HCl à 298 K après 6 h d'immersion était de 79% à une concentration de  $10^{-2}$  M.

L'effet de température a été aussi étudié dans ce contexte avec l'ajout de la concentration optimale de KSCN dans les plages de température allant de 298 à 328K, ils ont conclu que l'augmentation de la température favorise la corrosion, les valeurs de l'efficacité inhibitrice de KSCN diminuent ainsi avec l'augmentation de la température en milieu acide.

H.Etaiw et al [Safaa El-din H.Etaiw et al, 2017] ont étudié l'effet d'un métal-organique MOF à base de thiocyanate de cadmium et de 6-méthylquinoléine [ $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  (6-mquin) $_2$ ] en tant qu'inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans une solution de 1M HCl à une température de 25°C en utilisant des techniques de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique (EIS), les résultats indiquent qu'avec l'ajout de MOF, la réaction cathodique a été supprimée et la dissolution anodique a été réduite, aussi, la réaction de dégagement d'hydrogène a été retardée.

Le spectre des résultats d'absorption électronique du MOF a montré l'existence de bandes d'absorption d'intensité variable du V(SCN). Les paramètres de cinétique de corrosion associés obtenus à partir de l'extrapolation par Tafel des courbes de polarisation ont indiqué que Le MOF est un inhibiteur de type mixte, le MOF était adsorbé sur la surface métallique et a empêché les réactions induites.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, les valeurs de  $\Delta G$  calculées indiquent qu'il s'agit d'une adsorption mixte (chimisorption et physisorption).

Les propriétés thermiques étudiées à différents plages allant de 28 à 500°C indiquent que l'inhibiteur se décompose sous l'effet de la température et passe par plusieurs étapes : La première étape de décomposition entre 110 et 160°C montre une perte de masse de 27,31% pouvant être affectée à une perte d'un ligand de 6-mquin, la deuxième étape de décomposition entre 160-250°C avec perte de masse expérimentale de 27,41% serait provisoirement attribuée à une décomposition de l'autre ligand de 6-mquin. La troisième étape exothermique à une température comprise entre 200 et 250°C est due à la décomposition d'un SCN et d'un cyanure groupe (16,91%). La dernière étape exothermique apparaît dans la plage de température de 300-330°C avec une lente dégradation du reste conduisant à la formation d'un résidu stable 28,55%, ce qui correspond au résidu de CdS. L'effet de la température a été étudié dans la solution contenant  $21 \cdot 10^{-6}$  M MOF à des

températures allant de 298 à 328K, les résultats indiquent une diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'augmentation de la température.

Concernant le mécanisme d'inhibition, le MOF est adsorbé sous la forme de molécules neutres impliquant le remplacement des molécules d'eau de la surface du métal et le partage des électrons entre les atomes N et S de l'inhibiteur MOF et la surface du cuivre. L'adsorption du MOF peut également se produire par le biais d'interactions d'électron.

Balmasov et al [Balmasov A.V et al, 2005] ont étudié l'effet d'un additif au glycérol sur les paramètres de polissage électrolytique à l'argent dans des solutions aqueuses de thiocyanate de potassium. Lors de la première étape, ils ont effectué des mesures de polarisation dans des solutions aqueuses (eau-glycérol + thiocyanate de potassium KSCN), les résultats des courbes de polarisation ont montré une augmentation du courant anodique jusqu'à atteindre un maximum puis une diminution dans les concentrations élevées en KSCN présentant un plage de courant limite, provoquée par un processus de transfert lent en solution lié à la passivation. En seconde partie ils ont étudié l'effet de la concentration en thiocyanate de potassium sur le comportement anodique, il a été constaté qu'avec une concentration de KSCN de 1-2 mol/l, le courant a considérablement diminué après avoir atteint son maximum.

Par conséquent, la passivation est causée par la diminution de la concentration en ions thiocyanates près de l'électrode. Lorsque le thiocyanate est déficient, une couche de sel faiblement soluble AgSCN se forme en surface, les produits finaux sont des ions  $[Ag(SCN)_4]^{3-}$ . Aussi, ils ont conclu que l'addition de glycérol à une solution aqueuse de thiocyanate de potassium améliore la qualité de la surface traitée.

Fouda A.S et al [Fouda A.S et al, 2009] ont étudié l'influence du thiocyanate de potassium KSCN ( $10^{-3}$  M) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans un milieu HCl 3,0 M en présence de dérivés de 4-phénylthiazole testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion à une température de 30°C. Ils ont constaté qu'en augmentant la concentration de ces dérivés, la perte de poids des échantillons d'acier inoxydable 304L a été réduite. Cela signifie que la présence de ces dérivés retarde la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans un milieu HCl 3M. En outre, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des dérivés de 4-phénylthiazole.

Les mesures de polarisation ont montré que ces dérivés agissent comme des inhibiteurs de type mixte. L'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier inoxydable suit le modèle d'adsorption de Temkin.

Un effet synergique provoqué par l'ion thiocyanate sur l'inhibition de la corrosion de l'acier a été traité, les résultats révèlent que l'ion thiocyanate renforçait l'effet inhibiteur de plusieurs composés organiques contenant de l'azote dans des solutions acides. En utilisant la méthode de perte de masse, ils ont conclu que l'addition de KSCN augmente l'efficacité d'inhibition des dérivés de thiazole pour l'acier inoxydable 304L.

En outre, l'effet synergique entre les ions thiocyanates et les molécules d'inhibiteur peut s'expliquer par le fait que l'addition du composant KSCN a stabilisé l'absorption des dérivés de thiazole sur la surface de l'acier. Cette stabilisation est causée par l'interaction entre les dérivés du thiazole et les ions SCN. Ainsi, l'interaction améliore considérablement l'efficacité d'inhibition en raison de l'augmentation de la couverture de surface en présence d'ions SCN.

Le phénomène de synergie se produit à des concentrations très faibles pour les composés étudiés.

Tsung-Feng Wu et al [Tsung-Feng et al, 2003] ont étudié les effets de l'addition du Thiocyanate de potassium KSCN à une concentration allant de 0,005 à 0,5 M sur le comportement de réactivation de l'alliage 600 dans une solution qui contient de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  0,5 M. Le comportement de réactivation de l'alliage a été évalué en utilisant le test de réactivation potentiocinétique électrochimique, Chaque échantillon a été maintenu au potentiel de passivation (400, 600 ou 900 mV/SCE) pendant 120 s pour former un film passif en surface.

Les résultats ont montré que les densités de courant maximales des pics de réactivation augmentaient avec une augmentation de la concentration en KSCN de 0 à 0,05 M dans les solutions de 0,5 M  $H_2SO_4$ , il facilite la dépassivation au niveau de la limite des grains. L'étendue de la corrosion intergranulaire augmente avec l'augmentation de la concentration de KSCN. L'espèce soufre adsorbée et sa réaction redox ultérieure favorisent le processus de réactivation. Mais lors des concentrations élevée de KSCN (+0,5 M) on remarque une diminution de la densité de courant maximale.

Laggoun et al [Laggoun R et al, 2016] ont étudié l'efficacité inhibitrice de quatre molécules à base d'amine: l'éthylène diamine tétra-acétique EDTA, la thiourée, l'urée, le thiocyanate de sodium NaSCN, sur la corrosion du cuivre dans un milieu d'acide chlorhydrique (dilution de HCl 32% dans l'eau distillée), par les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires.

Les inhibiteurs testés ont prouvé leurs efficacités dans le milieu d'étude, les résultats révèlent que ces produits ont un effet mixte à prédominance cathodique, ils forment

des films poreux au niveau de la surface du métal; sauf pour le thiocyanate de sodium NaSCN qui forme une barrière très bloquante (inhibiteur passivant) dans les concentrations de  $10^{-3}$  M et  $1.8 \cdot 10^{-3}$  M

Monica Carrales et al [Monica Corrales-Luna et al 2019] ont étudié le comportement à l'inhibition de corrosion du thiocyanate 1-éthyle et de 3-méthylimidazolium (EMIM)<sup>+</sup>(SCN)<sup>-</sup> sur l'acier API 5L X52 immergé dans des solutions aqueuses 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,5 M HCl, ils ont déterminé les paramètres de cinétique corrosion à l'aide de la méthode gravimétrique et des tests électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats relatifs aux paramètres de corrosion déterminés à partir des mesures de perte de masse pour un échantillon d'acier API 5L X52 dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,5 M HCl en présence de diverses concentrations de (EMIM)<sup>+</sup>(SCN)<sup>-</sup> à T 25 °C ont montré que le EMIM<sup>+</sup>SCN<sup>-</sup> est un inhibiteur efficace dans les deux solutions (dont l'efficacité inhibitrice atteint 88,9% dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec une concentration de 75ppm et 77,4% pour la solution contenant HCl avec une concentration de 100ppm)

Pour la solution du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l'efficacité inhibitrice augmentait avec la concentration en Inhibiteur et la température, tandis que pour le HCl l'efficacité inhibitrice diminuait avec l'augmentation de la température.

Les courbes de Nyquist montrent un double aspect d'adsorptions : physiques et chimiques. Donc l'inhibiteur agit comme inhibiteur de type mixte.

Les résultats des mécanismes d'adsorptions des deux solutions suivent l'isotherme de Langmuir, les techniques d'analyse de surface (spectroscopie à dispersion d'énergie et spectroscopie photoélectronique à rayons X) indiquent que l'inhibiteur a formé un film protecteur sur la surface de l'acier. Par conséquent le thiocyanate de 1-éthyle et de 3-méthylimidazolium (EMIM)<sup>+</sup>(SCN)<sup>-</sup> pourrait être utilisé comme nouveau inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans le milieu acide.

Jinyun et al [Jinyun Z et al, 1996] ont étudié les effets synergiques du tetrabutylammonium cations TBA<sup>+</sup> ou du N-hexadécylpyridinium cations HDP<sup>+</sup> et du thiocyanate SCN<sup>-</sup> ou de l'acide iodhydrique I<sup>-</sup> sur l'inhibition de la corrosion du fer Armco dans une solution de 5 mol d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans 9L d'eau, par des mesures de polarisation potentiodynamique et de résistance de polarisation.

Les résultats indiquent que les deux ions montrent l'effet synergique de l'inhibition de la corrosion du fer. La synergie de I<sup>-</sup> avec les cations était plus forte que celui de SCN<sup>-</sup> avec les cations, les deux ions sont adsorbés directement sur la surface du fer et



il y a une attraction latérale des deux espèces adsorbées. Le mélange des deux ions provoque une chimisorption synergique.

Mohammed A. Amin [Amin, M, 2010] a réalisé des expériences sur un dérivé de la glycine (GlyD), l'acide acétique hydrochloride 2-(4- (diméthylamino) benzyl amino)  $C_4H_9NO_2$ , étaient utilisés pour inhiber les processus de corrosion uniforme par piqûre de l'Aluminium dans des solutions de 0,50 M KSCN (pH= 6,8) à T 25 °C.

Pour étudier l'inhibition de la corrosion, ils ont effectué des mesures électrochimiques à citer, l'extrapolation des droites Tafel, la résistance à la polarisation et les méthodes d'impédance électrochimique). La présence d'un nouveau dérivé de glycine GlyD, dans des solutions de KSCN a inhibé le processus de corrosion uniforme et la corrosion par piqûre de l'Aluminium même à de faibles concentrations, et l'efficacité d'inhibition a atteint jusqu'à 96% à une concentration de  $5.10^{-3}$  M de KSCN. Les mesures de polarisation ont montré que le dérivé de glycine agissait comme un inhibiteur de type mixte à prédominance cathodique.

Momeni M.et al [Momeni,M et al, 2010] ont ajusté les paramètres de mesure du degré de sensibilisation (DOS) avec différentes conditions qui sont : La concentration d'acide et de dépassivateur, la température, la vitesse de balayage et le potentiel.

Les résultats ont montré que le principal facteur ayant une incidence sur la mesure de la DOS est la concentration en acide, avec environ 82% de contribution. La condition optimale en utilisant la méthode de Taguchi sont: concentration d'acide:  $H_2SO_4$  1 M, dépassivateur (inhibiteur) KSCN 0,02 M, taux de balayage 30 mV/min, température 40 °C et potentiel à 200 mV. Les auteurs ont conclu qu'en augmentant la concentration de KSCN, la densité de courant critique et l'augmentation du potentiel de passivation augmentent. Par exemple, l'échantillon polarisé dans 0,02 M de KSCN montre un potentiel de passivation de 100 mV alors que l'échantillon polarisé à 0,1 M KSCN n'était pas passif, même jusqu'à 350 mV. Cependant, il a été rapporté qu'à des concentrations très élevées, KSCN agit comme un inhibiteur efficace.

Noriyuki ohno et al [Noriyukiohno et al, 1994] ont étudié le mécanisme d'inhibition du thiocyanate de benzyle contre la corrosion du fer dans deux milieux acide : Acide perchlorique  $HClO_4$  1M et chlorure d'hydrogène HCl 1M par des mesures de polarisation et des analyses de surface.

Un film protecteur formé à la surface du fer par la réaction oxydante du thiocyanate avec le fer qui a été caractérisé par spectroscopie aux rayons X à photoélectrons et par

réflexion infrarouge. Une efficacité d'inhibition nettement élevée de cet inhibiteur a été obtenue dans un milieu  $\text{HClO}_4$  1M à des concentrations élevées, ainsi que pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  précédemment signalé, mais pas pour le  $\text{HCl}$  1M. Les résultats des analyses de surface ont suggéré la formation d'une couche protectrice, le processus anodique de corrosion du fer a été stimulé dans  $\text{HCl}$  1 M, ce qui a permis d'obtenir une efficacité d'inhibition modérée. On peut en conclure que la couche protectrice composée du complexe (r/3benzyl) (thiocyanate) fer (II) et de l'oxyde ferreux est formée à la surface du fer dans  $\text{HClO}_4$  1M par la réaction d'addition oxydante du thiocyanate de benzyle, ce qui entraîne la haute efficacité d'inhibition. Par contre, le rendement est plus faible pour la corrosion du fer dans  $\text{HCl}$  1 M que dans  $\text{HClO}_4$  1 M, car le complexe Q / 3-benzyl) (chloro) fer et le chlorure ferreux se forment en partie dans la couche en surface.

Le thiocyanate de potassium a aussi été utilisé dans le domaine médical [Nagasawa H et al, 1980] pour inhiber le développement mammaire normal et néoplasique chez la souris femelle, ils ont trouvé que l'addition de 0,3% KSCN inhibe le développement des tumeurs sans pour autre affecter les autres hormones tout en diminuant l'attaque thyroïdiale.

En effet, l'utilisation du thiocyanate a été connue depuis plus de deux décennies d'après Peter et al [Peter A. Doty et al, 1986], le procédé de l'inhibition de la corrosion des métaux se trouvant dans les milieux alcalins contaminés avec les sels par les ions thiocyanates et les ions de zinc a prouvé une efficacité remarquable à une concentration allant de 0.05 à 1.5 par poids, ils ont ainsi conclu que les thiocyanates de zinc  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  constituent un inhibiteur de corrosion préféré qui s'avère très efficace contre la corrosion des métaux en milieux aqueux.

Dans un rapport dressé par Petrus Christiaan [Petrus Christiaan, 2012], La présence de faibles concentrations (environ 0,1 mM) de thiocyanate ou de tétrathionate dans l'acide sulfurique dilué accélère considérablement la dissolution anodique du chrome et du nickel, aussi, le thiocyanate se décompose en soufre élémentaire à la surface du métal pendant la dissolution active de l'acier inoxydable.

L'effet catalytique du thiocyanate sur l'acier inoxydable de type 430 est dû à l'augmentation de la vitesse de dissolution du chrome. Pour les métaux purs, le thiocyanate semble influencer sur les vitesses des réactions de dissolution sans aucune modification des étapes de dissolution. En revanche, l'effet du thiocyanate sur l'alliage est différent à plusieurs égards: l'augmentation de la densité de courant est beaucoup plus importante, la morphologie de la surface corrodée est différente. Il

existe une indication d'un effet du thiocyanate sur le mécanisme de dissolution actuel (et pas seulement le taux de dissolution). L'origine de cet effet est probablement liée à l'interaction entre le chrome et le fer (et leurs produits d'oxydation) à la surface de l'alliage corrodant.

Dans une étude réalisée par Desmyter et al [Desmyter J et al, 2001], ils ont trouvé que les produits contenant du sodium (comme le thiocyanate de sodium) ont le désavantage d'augmenter la teneur en alcalis dans le béton, d'où un risque de réaction alcalis-silice.

Dieryck et al [Dieryck V et al, 2005] ont conclu que pour augmenter les résistances en compression à 20 °C, on peut opter pour un mélange de nitrate de sodium et de thiocyanate de sodium ou du nitrate de sodium, le nitrate de calcium aurait une action favorable sur le béton jeune, tandis que le thiocyanate de sodium serait efficace plus tardivement.

### **2.3 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les recherches réalisés intégrant l'ion thiocyanate comme produit inhibiteur dans plusieurs milieux et divers matériaux, notre travail s'accroît sur l'introduction de cet ion dans le milieu alcalin contaminé par les ions chlorures. Ce qui n'a pas été testé auparavant, ainsi on va déterminer son pouvoir protecteur contre la corrosion des armatures dans un milieu synthétique du béton, Le chapitre suivant sera consacré aux méthodes et mesures utilisés dans la détermination du pouvoir protecteur du thiocyanate de potassium.

**Chapitre 3:**  
**Partie Expérimentale**  
**Méthode et Mesures**

### 3.1 Introduction :

L'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur peut être testée soit par des méthodes gravimétriques (en basant sur la perte de masse d'un métal) ou bien par des méthodes électrochimiques (en basant sur les mesures des paramètres électriques d'un métal soumis à un milieu définie).

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude de l'efficacité inhibitrice du thiocyanate de potassium dans un milieu alcalin qui simule les pores du béton contaminé par le NaCl par la méthode gravimétrique.

Et voici l'organigramme qui définit notre travail :

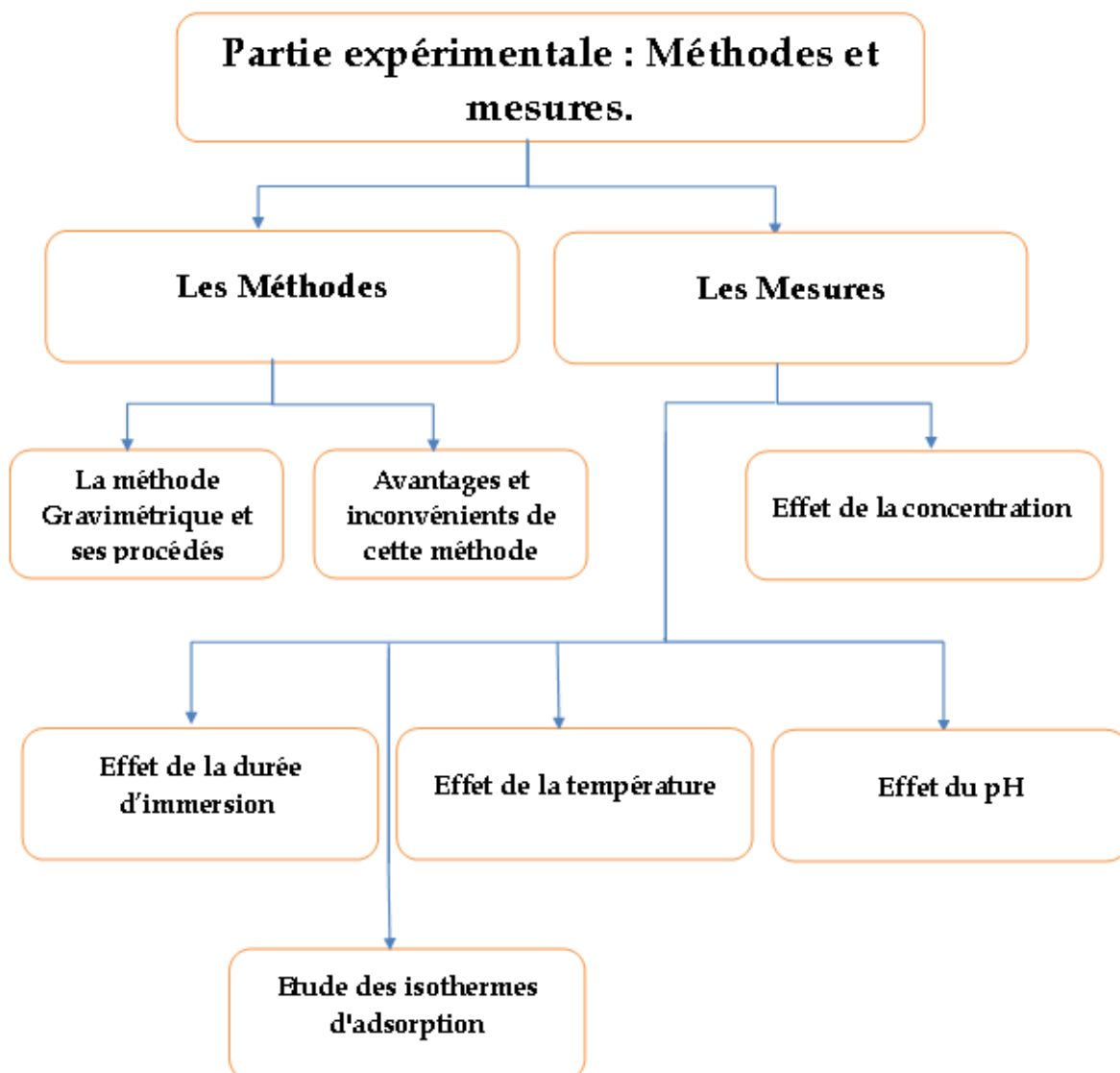


Figure 3.1 : Organigramme définissant les étapes de travail

### 3.2 Les mesures Gravimétriques :

Les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse présentent l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important (une polisseuse, un bain thermostat, balance de haute précision, un séchoir électrique, des béchers, pH mètre) mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids " $\Delta m$ " subie par un échantillon de surface " $S$ ", pendant un temps " $t$ " d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

- La vitesse de corrosion  $V_{corr}$  est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} (mg.cm^{-2}.h^{-1}) \dots \dots \dots (Eq. 3.1)$$

$$\Delta m = m_i - m_f \dots \dots \dots (Eq 3.2)$$

$m_i$ : la masse de l'échantillon avant l'essai (mg).

$m_f$ : la masse de l'échantillon après l'essai (mg).

$V_{corr}$ : la vitesse de corrosion ( $mg/cm^2.h$ ).

$S$ : la surface exposée en  $cm^2$ .

$t$ : temps d'immersion dans la solution (heures)

- L'efficacité inhibitrice  $EI$  % est donnée par la relation suivante :

$$EI \% = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} * 100 \dots \dots \dots (Eq 3.3)$$

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

#### 3.2.1 Préparation de l'acier (Acier C38) :

Nous avons effectué des essais de perte de masse sur des échantillons en acier de carbone C38, dont la composition chimique est représentée dans Tableau 3.1.

Les pièces sont de diamètre  $\varnothing = 27 \pm 1 mm$  et d'épaisseur =  $2 \pm 0,5 mm$ .

Pour la préparation des échantillons d'acier destinés aux mesures gravimétriques, on procède aux étapes suivantes :

- Polissage des pièces à l'aide d'une polisseuse à vitesse 500 t/m, avec du papier abrasif de granulométrie allant de 80 jusqu'à 1000 grades pour que leurs surfaces soient parfaitement lisses.

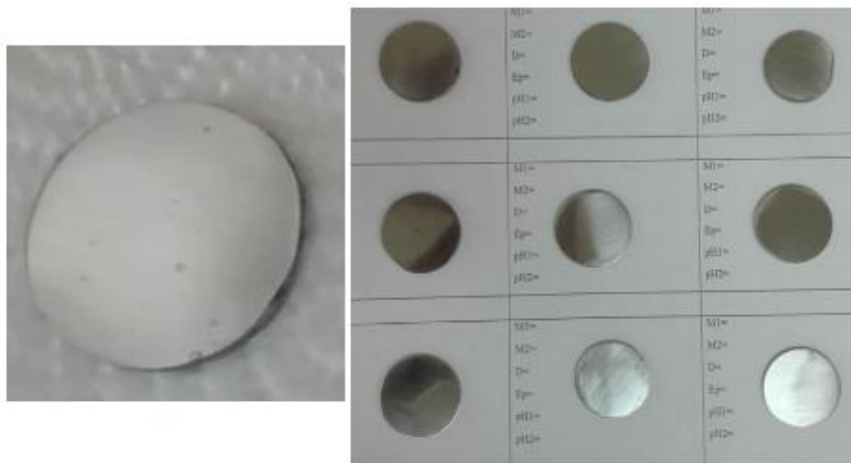
- Rinçage des pièces dans l'eau distillée,
- Dégraissage à l'acétone
- Séchage des pièces à l'aide d'un séchoir électrique
- Mesure du diamètre et épaisseur de chaque pièce pour déterminer la surface apparente.
- Pesée des pièces à l'aide d'une balance analytique à haute précision.

**Tableau 3.1 :** Composition de l'acier testé [Sail, 2013]

Éléments chimiques	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Su	Fe
Composition %	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0,05	0.01	0.114	0,0036	0.29	0.0685	0.0177	97.65

Les pièces utilisées sont représentées sur la figure 3.2, on procède donc aux mesures de : diamètre  $\phi$ , épaisseur "e" et la masse initiale "mi".

Et après l'immersion dans la solution on mesure la masse finale "mf".



**Figure 3.2:** Les pièces utilisées après polissage

### 3.2.2 Préparation du Milieu d'étude :

On va réaliser une solution dans notre laboratoire qui simule les pores du béton et on va immerger l'acier dans cette solution pour étudier le comportement de l'acier à la corrosion dans le béton.

Les recherches antérieures ont montré que les pores du béton contiennent un mélange d'hydroxydes de potassium et de sodium, ainsi que l'élément le plus important responsable de la forte alcalinité du béton qui est l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ils contiennent aussi des ions supplémentaires différents selon le type de ciment tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et anions tels  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

De plus, les ions de sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  qui existent dans le ciment portland et les ions de sulfate sont dus à l'ajout du gypse pendant la production du ciment, ou bien par les agrégats contaminés, ou encore l'eau de gâchage.

Pour cette étude, nous avons préconisé dans le programme expérimental, la réalisation des essais de corrosion de corps d'épreuve en acier dans une solution qui simule le milieu synthétique du béton, d'après l'analyse de l'extrait de la solution du béton on peut simuler les pores du béton par ce milieu. [Sail L, 2013]

Les quantités nécessaires pour la préparation d'un litre de la solution synthétique du béton contaminé par le  $\text{NaCl}$  sont données dans le Tableau 3.2 :

**Tableau 3.2 :** Composition du milieu synthétique du béton

<i>Produit</i>	<i>quantité</i>
L'eau distillée	1 litre
Le chlorure de sodium <i>NaCl</i>	30 g
L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$	2 g
L'hydroxyde de sodium <i>NaOH</i>	0,4 g
L'hydroxyde de potassium <i>KOH</i>	0,56 g
Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,27 g

### 3.2.3 Matériel nécessaire :

Pour pouvoir effectuer les essais de perte de masse, on a utilisé l'appareillage montré sur la figure suivante (Figure 3.3):





**Figure 3.3:** Matériel nécessaire pour les essais gravimétriques

- Une polisseuse : L'échantillon d'acier subit un polissage de la surface avec le papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine jusqu'à avoir une surface parfaitement lisse.
- Une balance analytique (précision à  $10^{-4}$ )
- Un pH mètre qui sert à indiquer le pH de la solution testé avant et à la fin de l'essai.
- Un bain thermostat.
- Des béchers de contenance 50ml.
- L'acétone pour nettoyer les pièces de la corrosion.
- Un séchoir électrique et du papier absorbant pour sécher les pièces.

### 3.2.4 Inhibiteur utilisé :

Le produit inhibiteur utilisé dans cette étude est le thiocyanate de potassium KSCN, (Figure 3.4)

Dont les caractéristiques ont été données dans chapitre 1.4.4.2



**Figure 3.4 :** Inhibiteur d'étude

### 3.2.5 Procédé des mesures gravimétriques :

Après la préparation des pièces et aussi le milieu d'étude, on effectue les étapes suivantes :

- Préparation des solutions alcalines avec différentes concentrations en inhibiteur, pour chaque concentration on effectue trois essais pour assurer la répétabilité des résultats.
- Relevé du pH des solutions à t initial
- Numérotez les pièces suivant les solutions correspondantes.
- Poser la pièce de façon inclinée dans le bécher pour qu'elle soit en contact avec la solution.
- Fermeture hermétique des béchers.
- Mise en place des béchers dans le bain thermostat après avoir régler la température de l'essai (Figure 3.5).



**Figure 3.5:** Mise en place des pièces dans les béchers, ensuite dans le bain thermostat

### 3.3 Avantages et inconvénients de la méthode Gravimétrique :

La méthode gravimétrique se basant sur les mesures de perte de masse d'un échantillon donné placé dans un milieu bien déterminé présente des avantages et aussi quelques inconvénients qui sont cités dans ce qui suit.

#### 3.3.1 Avantages de la méthode Gravimétrique :

Cette méthode présente les avantages suivants :

- Mesures directes de la vitesse de corrosion et par conséquent l'efficacité du produit testé,
- Matériel simple,
- Facilité de mise en œuvre,
- Ne nécessite pas plusieurs hypothèses.

#### 3.3.2 Inconvénients :

On peut citer quelques inconvénients liés aux mesures gravimétriques :

- La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne calculée à partir de trois essais, la probabilité d'erreurs est due soit à l'utilisateur ou bien à l'appareillage utilisé,
- L'adhérence des produits de corrosion nécessite un décapage qui peut provoquer une attaque du métal;
- La reproductibilité n'est pas toujours appréciable (son emploi impose les conditions d'une dissolution générale en l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition);
- Elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

#### Remarque :

Rappelons que la gravimétrie est la méthode qui reflète au mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Elle reste une méthode de base et de référence.

Cependant pour assurer la validité des résultats obtenus, il est souhaitable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques indirectes: stationnaire et transitoire.

Pour assurer la validité de nos résultats sans avoir recours à cette dernière nous avons répété l'essai de chaque concentration au moins trois fois.

### 3.4 Effet de la concentration :

L'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur peut être influencé par trois facteurs : L'état de surface, forme des pièces et type d'inhibiteur, dans notre cas nos échantillons sont des ronds d'acier usinés préalablement, ils vont être immergés dans des solutions synthétiques du béton, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur (thiocyanate de potassium).

L'efficacité inhibitrice sera déterminée après 1 jour d'immersion, à une température de 25°C maintenue à l'aide d'un bain thermostat.

### 3.5 Effet du temps d'immersion :

Le vieillissement et les effets mécaniques des revêtements protecteurs et leur modification sont les facteurs essentiels qui influent sur la vitesse de corrosion.

La perte de masse moyenne de l'acier dans la solution alcaline qui simule les pores du béton contaminé par les chlorures augmente rapidement avec le temps d'immersion, en présence de l'inhibiteur, un ralentissement de cette vitesse est détecté.

Obi-Egbedi et al [Obi-Egbedi N, 2010] ont montré que la présence de l'inhibiteur dans le milieu corrosif entraîne une diminution considérable sur la perte de masse et ralentit son évolution dans le temps.

Ce facteur a été aussi traité dans le cas de notre étude.

### 3.6 Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [Uhlig H, 1970].

La température est aussi l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un matériau, le comportement des inhibiteurs et aussi des substrats dans le milieu. Les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement avec l'augmentation de la température, plusieurs recherches ont étudié l'influence de la température sur le processus de l'inhibition de la corrosion.

Antonione et al [Antonione C et al, 1982] ont montré que l'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier.

Khenadeki [Khenadeki A, 2013] a prouvé que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Bommersbach [Bommersbach P et al, 2005] a montré que la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai croit, et cette augmentation de température induit de ce fait des changements sur l'action des inhibiteurs.

D'après Liu [LIU T et al, 1998], une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion. Cela est vrai pour le béton carbonaté et celui attaqué par les ions chlorure. D'autre part, en milieu aéré, une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution en augmentant le courant d'échange.

### **3.7 Effet du pH :**

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

Olav Gartland [Olav Gartland P, 1998] a trouvé que la vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosif.

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

Dans la recherche de Nebbar [Nebbar M, 2010], il a trouvé que la performance d'inhibition de la corrosion de l'acier dépend de la valeur du pH et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la valeur du pH.

Pour étudier l'Influence du pH sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu alcalin, on a suivi l'évolution du pH des solutions préparées à t initial et t final à l'aide d'un pH mètre après étalonnage de l'appareil en absence et en présence d'une concentration bien définie en inhibiteur (thiocyanate de potassium).

### **3.8 Etude des isothermes d'adsorption :**

#### **3.8.1 Définition :**

Une isotherme d'adsorption décrit le mode d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal, ce mode d'adsorption est défini par un modèle qui caractérise la nature de l'adsorption; qui est ainsi représentée par une courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat fixée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère.

Afin de comprendre le mécanisme d'interactions entre un inhibiteur et l'acier, il est nécessaire de les ajuster avec des modèles décrivant le phénomène. Ces modèles sont

représentés par les isothermes d'adsorptions qui sont en fonction de la concentration de l'inhibiteur présentés par la suite. Ces modèles nous permettront d'évaluer les paramètres thermodynamiques contenant :

- L'enthalpie libre standard  $\Delta G_{ads}$ .
- l'enthalpie  $\Delta H$ .
- l'entropie  $\Delta S$ .
- l'énergie d'activation  $E_a$ .

Chacun de ces paramètres nous donne une explication sur le mode d'action entre l'inhibiteur et l'acier, ce qui nous intéresse dans cette étude est de déterminer la nature de l'adsorption à travers les valeurs de l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G_{ads}$ .

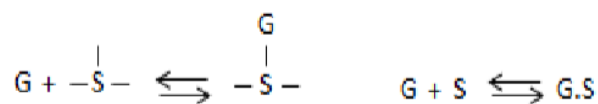
### 3.8.2 Les différents types d'isothermes d'adsorption :

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, d'après les études sur l'inhibition de la corrosion de l'acier, les plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de corrosion dans le milieu alcalin sont les isothermes de Langmuir, Freundlich, Frumkin et Temkin.

L'influence de la concentration d'adsorption par les inhibiteur sur le métal peut être étudié par des lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur en utilisant les différents modèles d'isothermes classiques déjà cités:

#### 3.8.2.1 Isotherme de Langmuir :

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site superficiel d'adsorption (S) pouvant être décrit sous différentes formes :



et schématisé comme suit :



Figure 3.6: Schématisation du modèle de Langmuir.

[Delmon B., 1969]

Avec:

- S: surface du solide
- $\theta$  : taux de recouvrement soit l'occupation des sites

Ce n'est que plus tard qu'il sera adapté aux réactions d'adsorption à l'interface solide-liquide.

Ce modèle fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :

- Des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- Aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

L'équation proposée pour décrire l'isotherme de Langmuir est :

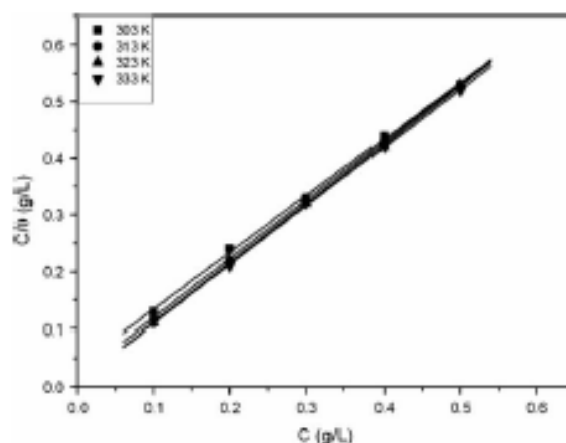
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots\dots\dots(Eq 3.4)$$

$C_{inh}$ : La concentration de l'inhibiteur ;

Il est donné par la relation:

$$\theta = EI/100\dots\dots\dots(Eq 3.5)$$

K : La constante d'équilibre de l'inhibiteur.



**Figure 3.7:** Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Langmuir [Ating et al, 2010]

La figure 3.7 présente un exemple du modèle d'adsorption de Langmuir, on obtient le coefficient d'adsorption K par l'inverse de la valeur obtenu à travers l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées qui présente  $(C_{inh}/\theta)$  [Ating et al, 2010].

**3.8.2.2 Isotherme de Freundlich :**

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle est d'une forme logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur : [Benali, 2007]

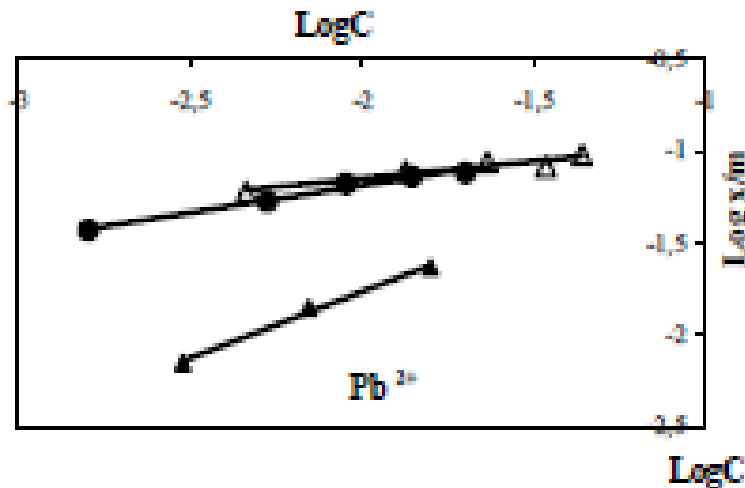
$$\ln(\theta) = \ln(K) + n\ln(C_{inh}) \dots \dots \dots (\text{Eq 3.6})$$

n : intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme [Zarrouki M., 1990]

$2 < n < 10$  l'adsorption est importante.

$0,5 < n < 2$  l'adsorption est faible.

$n < 0,5$  l'adsorption est très difficile.



**Figure 3.8:** Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Freundlich [Ayari et al, 2004].

Figure 3.8 montre un exemple d'adsorption selon le modèle de Freundlich, d'où, on constate une linéarité entre les points définissant les paramètres extrapolés ; ce qui indique que l'adsorption dans ce cas obéit au modèle de l'isotherme de Freundlich.

L'intersection de la droite obtenue par le tracé du graphe (Figure 3.8) et l'axe des ordonnées qui présente  $\ln(\theta)$  nous donne le coefficient d'adsorption K. En effet, plus ce coefficient est élevé, plus l'attraction entre molécules inhibitrices est forte.



**3.8.2.3 Isotherme de Frumkin :**

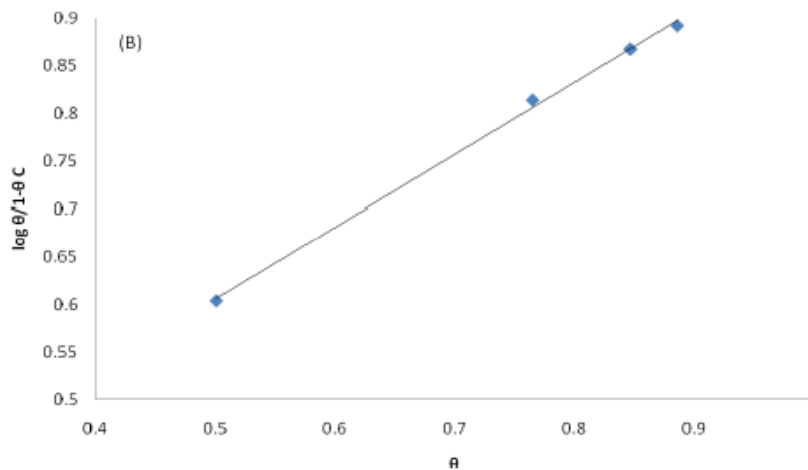
Frumkin propose une relation qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration sous forme de l'équation suivante :

$$\text{Log} \left[ C * \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = 2,303 * \text{Log}(K) + 2 * a * \theta \dots\dots\dots(\text{Eq 3.7})$$

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption au taux de recouvrement, ce coefficient est calculé à partir de la pente de la droite.

a > 0 cela indique qu'il y a une répulsion entre les molécules absorbantes et le métal.

a < 0 cela indique qu'il y a une attraction entre les molécules absorbantes et le métal [Benali O ; 2007].



**Figure 3.9:** Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Frumkin [Hazwan M. et al, 2011]

La figure 3.9 présente la courbe d'adsorption des molécules inhibitrices selon le modèle proposé par Frumkin en intégrant un autre paramètre « a » calculé à partir de la pente de la droite obtenue.

**3.8.2.4 Isotherme de Temkin :**

A travers cette équation Temkin a décrit son modèle d'adsorption utilisé pour le tracé de la courbe reliant les paramètres intervenants dans le processus d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal. [Hazwan M. et al, 2011]

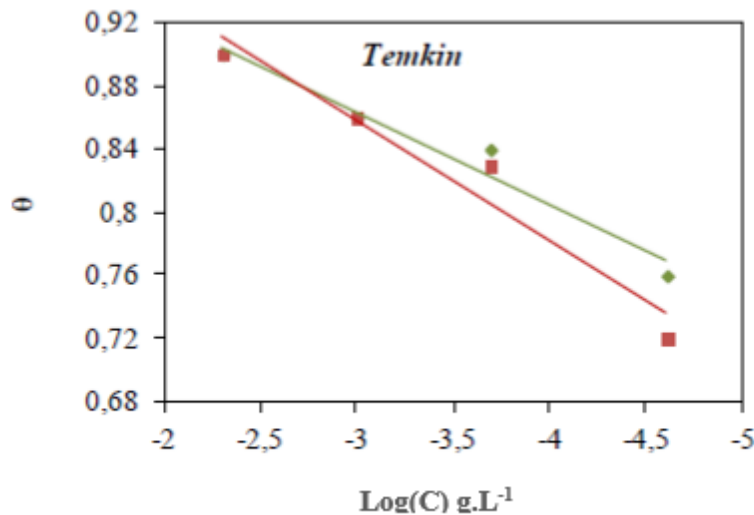
$$\theta = \frac{-2,303 * \text{Log}(K)}{2a} - \frac{2,303 * \text{Log}(C_{inh})}{2a} \dots\dots\dots(\text{Eq 3.8})$$

$a$  : le coefficient d'attraction ;

$a > 0$  cela indique qu'il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal ;

$a < 0$  cela indique qu'il y a une répulsion [Azooz, 2016]

Le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées nous permet déterminer le paramètre «  $K$  » (constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur).



**Figure 3.10** : Modèle de courbes d'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Temkin. [Faustin, 2013].

La figure 3.10 présente un exemple d'adsorption des molécules suivant le modèle de Temkin, cette courbe est sous forme de droite, sa pente nous permet d'estimer le coefficient d'attraction «  $a$  ».

Le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées nous permet déterminer le paramètre «  $K$  » (constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur) et par ailleurs l'enthalpie libre d'adsorption.

#### Remarque :

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à la surface [Bogdank K, 2014].

Il existe deux types d'adsorption : Adsorption physique (formation de liaison faible) et adsorption chimique (chimisorption) voir Chapitre 1.4.2.2.

La nature de l'adsorption que ça soit une adsorption physique ou chimique est déterminée à travers le calcul de l'enthalpie libre  $\Delta G_{ads}$ .

### 3.8.2.5 Enthalpie libre d'adsorption :

L'enthalpie libre standard est en relation directe avec le coefficient d'équilibre d'adsorption  $K$ , ce dernier est obtenu par les différents modèles d'isotherme d'adsorption déjà cités (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin...).

$\Delta G$  est obtenu par la formule suivante : [Migahed et al, 2008] cité par [Sebouai et al, 2017]

$$\Delta G_{ads} = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log (55,5 \cdot K) \dots \dots \dots (\text{Eq 3.9})$$

Où :  $R$  est la constante de gaz,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$T$  : la température absolue (Kelvin) ;

La valeur constante de 55,5 est la concentration d'eau dans la solution exprimée en Mol.

La valeur négative de  $\Delta G_{ads}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [Li P et al, 1997].

Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}$ , voisines de  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [[Dean J A, 1973].

### 3.9 Conclusion :

Cette partie expérimentale : Méthodes et Mesures nous permet de traiter les résultats obtenus avec commentaires, on pourra ainsi évaluer l'efficacité inhibitrice du produit testé, la nature d'adsorption en surface de l'acier et par ailleurs l'aptitude de ce produit à être introduit dans le béton.

Les modèles des isothermes présentés tel que (Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich...) nous permettent de comprendre le mécanisme ainsi que la nature d'adsorption des molécules inhibitrice à la surface de l'acier. Le modèle qui ajuste le mieux le phénomène sera le modèle choisi.

Le chapitre suivant sera consacré aux résultats obtenus à travers les différents essais réalisés.

**Chapitre 4:**  
**Résultats et interprétations**

## 4.1 Introduction :

Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'efficacité des inhibiteurs à base des thiocyanates sur la corrosion des métaux (Anejjar [Anejjar A et al, 2013]; Fouda [Fouda A.S et al, 2009]; Wu T F [Wu, T.-F et al, 2003]....) dans différents milieux.

La plupart des inhibiteurs étudiés (thiocyanate de sodium, thiocyanate de calcium et thiocyanate de potassium) ont donné des résultats positifs sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis du phénomène de corrosion.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les techniques gravimétriques, afin de déterminer les vitesses de corrosion ( $V_{corr}$ ) et les efficacités inhibitrices ( $EI\%$ ) dans une solution alcaline qui simule les pores du béton contaminé par les chlorures, en absence et en présence de l'inhibiteur d'étude : «thiocyanate de potassium», on a ainsi étudié l'effet de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'immersion, de la température ( $25^\circ, 35^\circ, 45^\circ\text{C}$ ), on a mesuré le pH au début et à la fin de chaque essai et par ailleurs nous avons calculé les isothermes d'adsorption afin de détecter la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier.

## 4.2 Effet de la concentration :

Dans cette partie initiale on s'est intéressé à trouver la plage de concentrations sur laquelle s'étalera nos essais, on s'est inspiré du travail d'Annajar [Anejjar A et al, 2013] qui a étudié l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le thiocyanate de potassium dans un milieu acide HCl.

Bien que les résultats étaient négatives pour certaines concentrations, ça nous a permis de déceler l'intervalle de concentrations requis après plusieurs expériences.

Ainsi pour chaque concentration nous avons réalisé trois essais afin d'assurer la répétabilité des résultats obtenus.

### 4.2.1 Résultats :

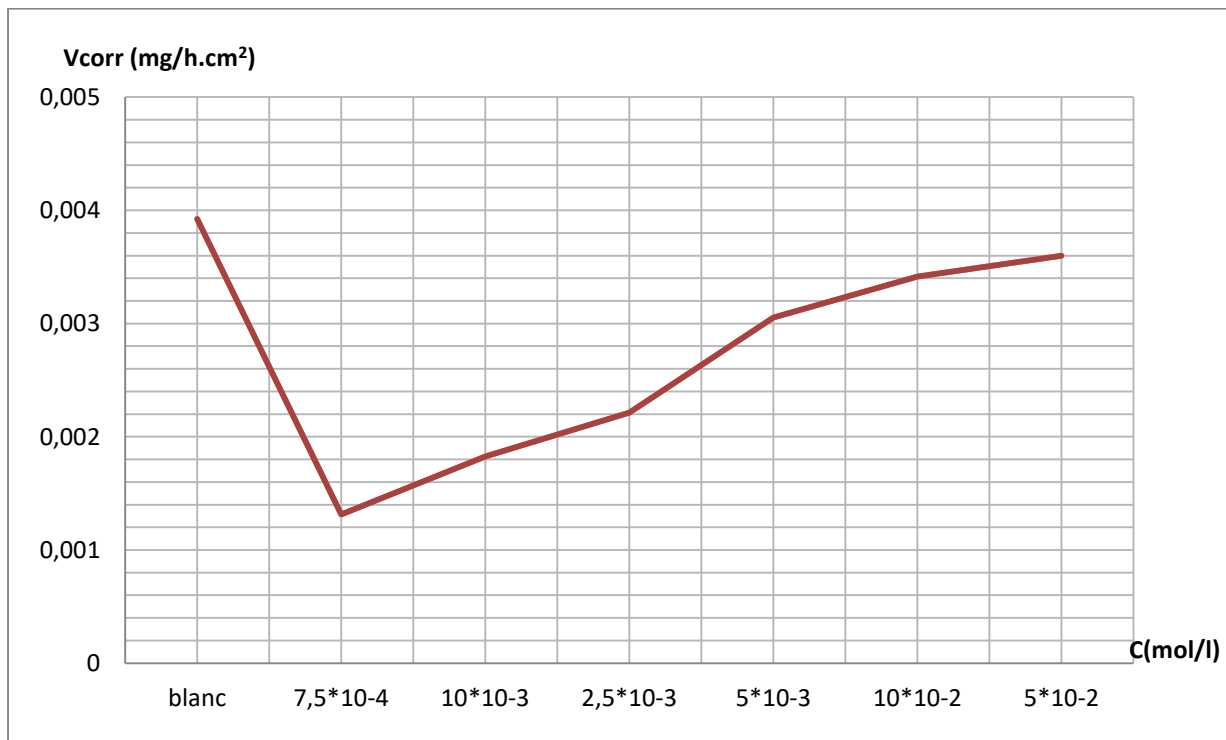
Après avoir préparé les pièces métalliques (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre ; d'épaisseur et du poids de chaque pièce) on les introduit dans le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures avec l'ajout du thiocyanate de potassium.

La gamme de concentration en inhibiteur allant de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L à  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L sans oublier la concentration de référence à blanc (0 mol/L). L'efficacité d'inhibition est mesurée pour chaque concentration à température constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  maintenue à l'aide du bain thermostaté,

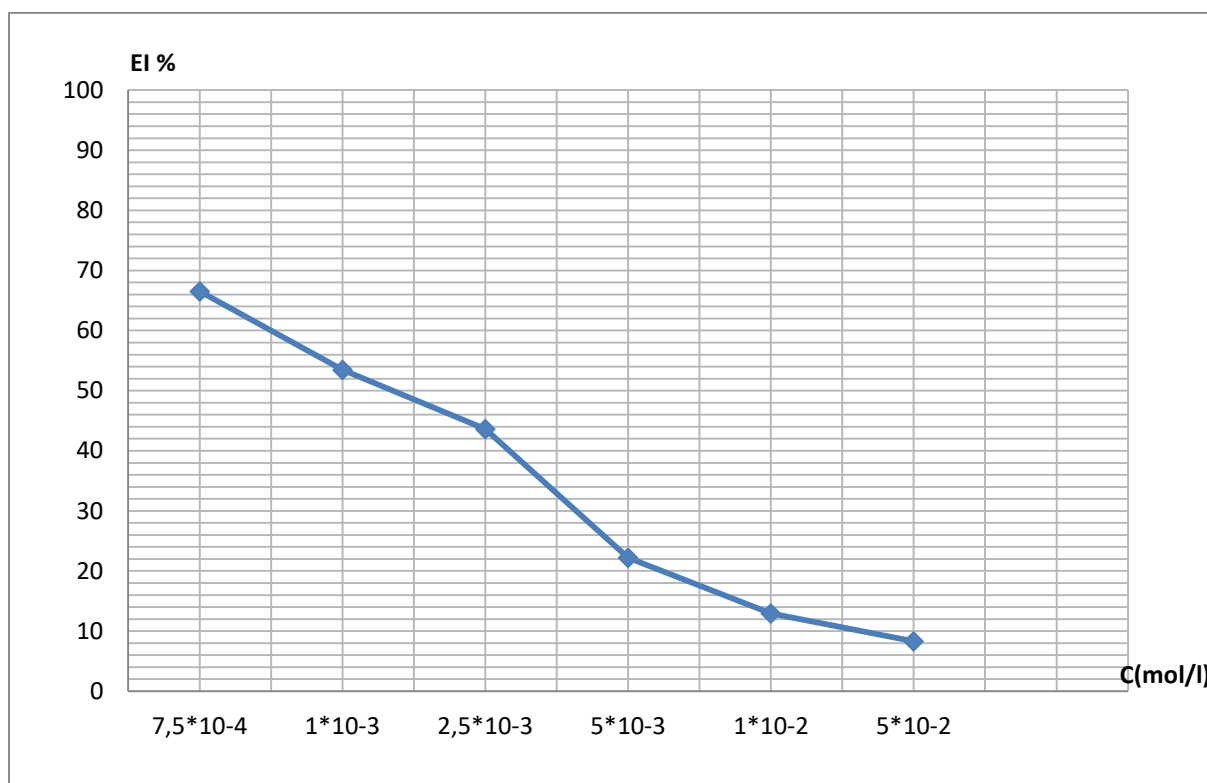
L'évolution des vitesses de Corrosion et des efficacités inhibitrices de chaque solution a été étudiée en fonction de la variation des concentrations de l'inhibiteur dans le milieu puis calculé et représenté dans le tableau suivant :

**Tableau 4.1 :** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration en inhibiteur sur une durée de 24h.

Concentration (mol/litre)	Vitesse de corrosion (mg/h.cm <sup>2</sup> ). 10 <sup>-3</sup>	Efficacité inhibitrice EI%
Blanc	3,924	/
7,5.10 <sup>-4</sup>	1,314	66,51
10 <sup>-3</sup>	1,825	53,48
2,5.10 <sup>-3</sup>	2,212	43,62
5.10 <sup>-3</sup>	3,053	22,20
10 <sup>-2</sup>	3,416	12,94
5.10 <sup>-2</sup>	3,598	8,31



**Figure 4.1:** Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium.



**Figure 4.2:** Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium.

#### 4.2.2 Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du thiocyanate de potassium comme inhibiteur de corrosion montrent que la vitesse de corrosion a diminué lors de l'ajout du thiocyanate de potassium en comparant avec l'échantillon sans inhibiteur.

La meilleure efficacité inhibitrice de 66,5%, a été obtenue à une concentration de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. On constate que l'efficacité inhibitrice maximale a été détectée à très faible concentration. Au-delà de cette valeur, les vitesses de corrosion commencent à augmenter avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que le thiocyanate de potassium inhibe la corrosion de l'acier en milieu alcalin en présence de chlorures et son effet devient inverse lorsque sa concentration augmente.

On peut donc conclure que le thiocyanate de potassium a prouvé ses efficacités inhibitrices dans le milieu alcalin et l'efficacité maximale est obtenue à très faible concentration.

#### 4.3 Effet du temps d'immersion :

L'évolution à la fois des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices ont été étudiées en fonction des durées d'immersion et de la concentration de l'inhibiteur à

température constante T25°C dans le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures à 72h.

Le tableau 4.2 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction de la variation des concentrations à 72h d'immersion.

**Tableau 4.2:** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium sur une durée de 72h.

Concentration (mol/litre)	Vitesse de corrosion (mg/h.cm <sup>2</sup> ). 10 <sup>-3</sup>	Efficacité Inhibitrice EI%
Blanc	4,240	/
7,5.10 <sup>-4</sup>	1,690	60,14
10 <sup>-3</sup>	2,088	50,75
2,5.10 <sup>-3</sup>	2,500	41,04
5.10 <sup>-3</sup>	2,695	36,43
10 <sup>-2</sup>	3,695	12,85
5.10 <sup>-2</sup>	4,260	-0,48

#### 4.3.1 Interprétation des résultats :

A travers les résultats du tableau 4.2, on remarque que les vitesses de corrosion ( $V_{corr}$ ) ont diminué avec l'ajout du thiocyanate de potassium à faible concentration sur une durée de trois jours mais l'efficacité inhibitrice maximale qui était de 66,51% à une durée de 24h a diminué à 72h et devient 60,14% pour la même concentration de 7,5.10<sup>-4</sup> mol/l.

On constate aussi, qu'avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, jusqu'à atteindre de fortes concentrations, on obtient des résultats négatifs, à 5.10<sup>-2</sup> mol/l, l'efficacité était de -0,48% à une température de 25°C.

On peut conclure que le thiocyanate de potassium a prouvé ses efficacités inhibitrices à 72h à faibles concentrations. Du fait, les fortes concentrations en inhibiteur favorisent la corrosion dans le milieu alcalin à une température de 25°C.

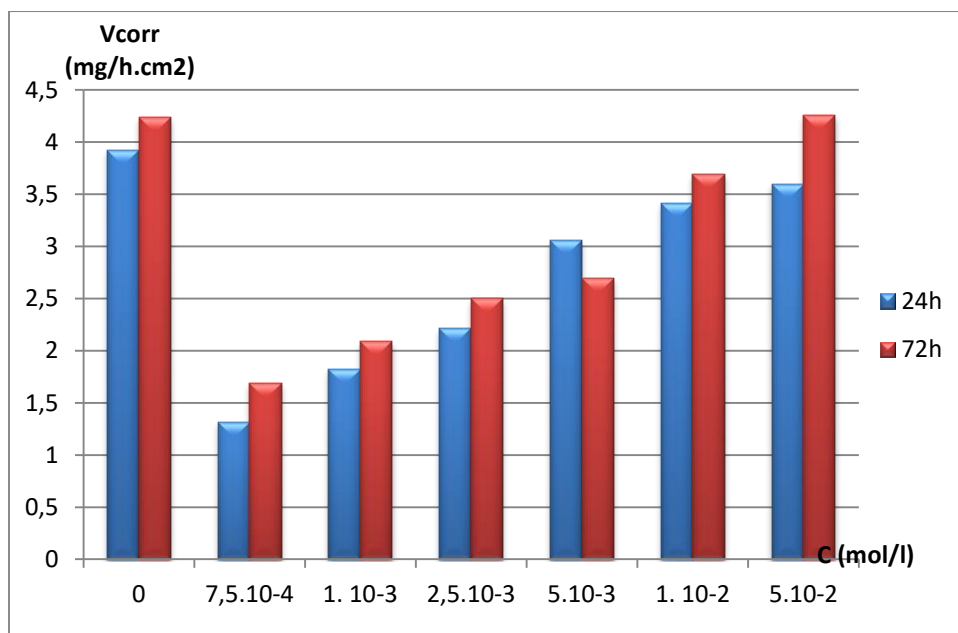
#### 4.3.2 Comparaison entre les résultats de 24h et 72h d'immersion :

Le tableau 4.3 représente l'évolution des vitesses de corrosion de l'acier immergé dans une solution synthétique au béton en fonction de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion (24h et 72h) par la méthode de perte de masse.



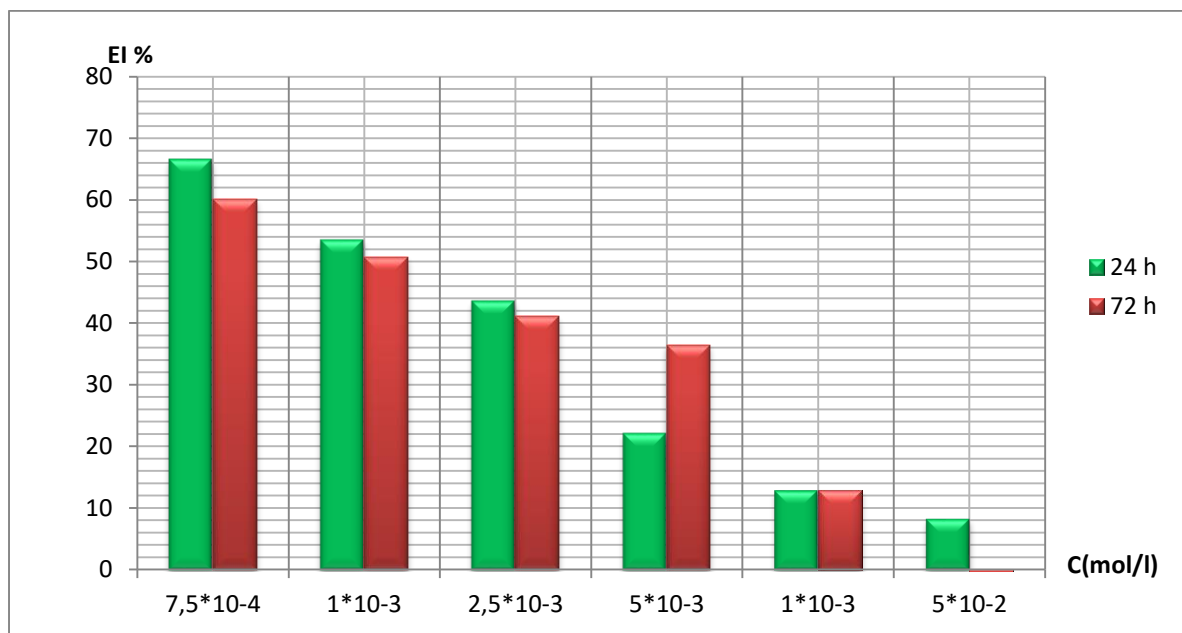
**Tableau 4.3:** Comparaison entre les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium entre 24h et 72h.

Concentration (mol/litre)	24h		72h	
	V <sub>corr</sub> .10 <sup>-3</sup> (mg/h.cm <sup>2</sup> )	EI%	V <sub>corr</sub> .10 <sup>-3</sup> (mg/h.cm <sup>2</sup> )	EI%
Blanc	3,924	/	4,240	/
7,5.10 <sup>-4</sup>	1,314	66,51	1,690	60,14
10 <sup>-3</sup>	1,825	53,48	2,088	50,75
2,5.10 <sup>-3</sup>	2,21214	43,62	2,500	41,04
5.10 <sup>-3</sup>	3,053	22,20	2,695	36,43
10 <sup>-2</sup>	3,4159	12,94	3,695	12,85
5.10 <sup>-2</sup>	3,598	8,31	4,260	-0,48



**Figure 4.3:** Comparaison entre les vitesses de corrosion en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium entre 24h et 72h.

On remarque que les vitesses de corrosion à 24h d'immersion sont plus importantes que celles à 72h.



**Figure 4.4:** Comparaison entre les efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium entre 24h et 72h.

On remarque d'après Figure 4.4 que les efficacités inhibitrices diminuent avec l'augmentation de la concentration, la plus faible concentration a donné la meilleure efficacité inhibitrice, aussi on constate que les efficacités ont diminué légèrement à 72h en comparant avec 24h d'immersion.

#### 4.3.3 Interprétation des résultats :

Les vitesses de corrosion augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, bien que les vitesses à une durée de 24 h d'immersion sont plus importantes que celles enregistrées à 72h, car une durée de 24h n'est pas suffisante pour la formation du film passif sur la surface du métal suite à la présence d'ions alcalins  $N^+$  et  $K^+$  dans la solution synthétique. Malgré cela, les efficacités inhibitrices à 24h étaient améliorées en considérant le milieu neutralisé subissant une attaque des chlorures, ce qui confirme le pouvoir inhibiteur du KSCN.

La même remarque est signalée pour les échantillons sans inhibiteur où la vitesse de corrosion à 72h diminue par rapport à celle enregistrée à 24h.

Les meilleures efficacités inhibitrices sont obtenues à des faibles concentrations et l'augmentation de la concentration favorise le phénomène de corrosion

On conclut que les efficacités inhibitrices diminuent dans le temps, bien que la concentration optimale qui donne la meilleure efficacité inhibitrice reste la même.

#### 4.4 Influence de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. La variation de la température influe sur la vitesse de corrosion, une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion.

La température a une influence directe sur la nature des oxydes formés dans le béton. L'effet de la température sur le taux de corrosion dans le béton est très complexe et contrôlé par l'interaction de plusieurs autres facteurs. [Cornell R.M et al, 2003]

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

##### 4.4.1 Résultats obtenus :

Pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur du thiocyanate de potassium KSCN, nous avons effectué une étude à différentes températures (25°C, 35°C et 45°C) à l'aide des mesures gravimétriques. Des études antérieures ont démontré la nécessité de passer par plusieurs concentrations afin d'obtenir un optimum. [El-Sayed et al, 2007] [Hamdaoui O et al, 2000].

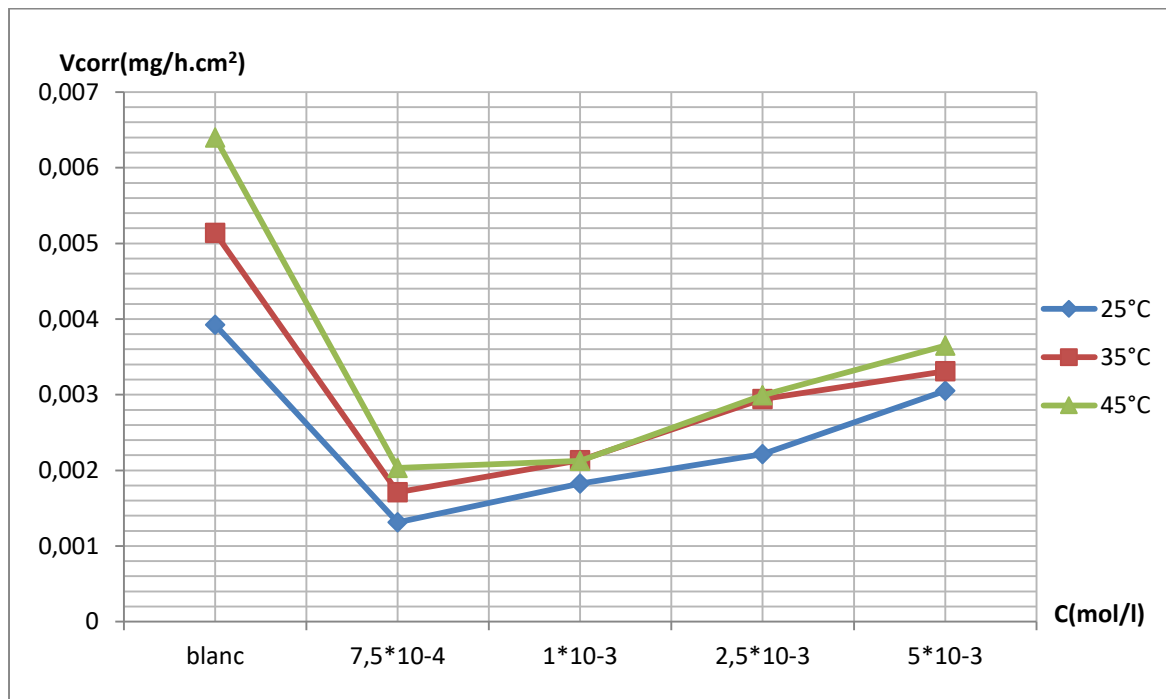
Le tableau 4.4 consigne les résultats de perte de masse, relatives à l'évolution des vitesses de corrosion ainsi que des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en KSCN à différentes températures : T 35° et 45°C.

**Tableau 4.4 :** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium à T 35° et 45°C à 24h.

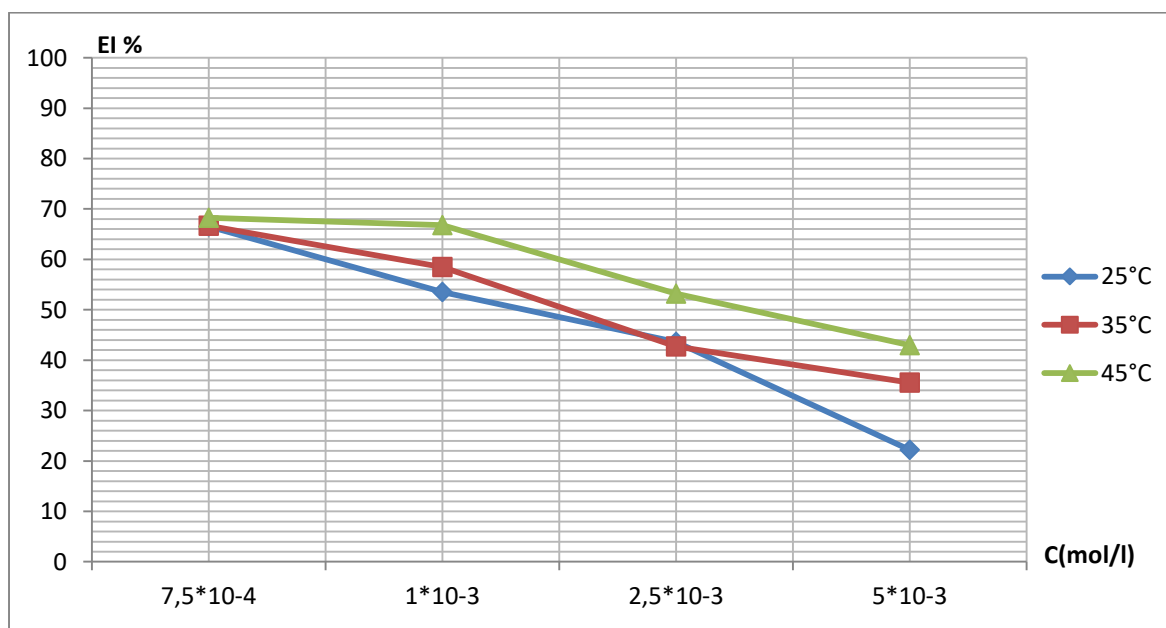
C (mol/l)	T 35°C		T 45°C	
	Vcorr. 10 <sup>-3</sup> (mg/h.cm <sup>2</sup> )	EI%	Vcorr. 10 <sup>-3</sup> (mg/h.cm <sup>2</sup> )	EI%
Blanc	5,136	/	6,399	/
5.10 <sup>-4</sup>	2,559	50,17	2,555	60,06
7,5.10 <sup>-4</sup>	1,712	66,65	2,031	68,25
10 <sup>-3</sup>	2,132	58,48	2,126	66,77
2,5.10 <sup>-3</sup>	2,942	42,71	2,993	53,22
5.10 <sup>-3</sup>	3,309	35,57	3,648	42,98

On remarque que l'augmentation de la température n'a pas eu d'effets sur la concentration optimale en thiocyanate de potassium, qui reste de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Aussi, concernant les plages de concentration utilisés lors de la variation de températures, on était obligé de passer par des concentrations intermédiaires par rapport à celles utilisés dans le cadre de l'influence de la concentration à T25°C du fait qu'on a trouvé des valeurs négatives.



**Figure 4.5:** Evolution des vitesses de corrosion en fonction de la concentration de KSCN à différentes température 25°, 35° et 45°C.



**Figure 4.6:** Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la concentration de KSCN à différentes température 25°, 35° et 45°C.

#### 4.4.2 Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus relatifs à l'utilisation du KSCN à différentes températures (25°, 35° et 45°C) montrent que les vitesses de corrosion ont diminué avec l'ajout de l'inhibiteur KSCN, alors qu'elles ont augmenté progressivement suivant l'augmentation de la concentration.

Concernant l'échantillon sans inhibiteur, on remarque que les vitesses de corrosion à blanc croient nettement en fonction de l'augmentation des températures, à T35°C, les vitesses de corrosion sont supérieures à celles enregistrées à T25°C de 21,13%, tandis que pour T45°C, les vitesses de corrosion ont augmentées de 33,47% par rapport à T25°C.

Bien que les vitesses de corrosion étaient plus importantes avec l'augmentation de la température, les efficacités inhibitrices ont aussi augmenté, le thiocyanate de potassium est toujours aussi efficace même à des températures élevées.

La concentration optimale reste la même ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) pour les plages de températures étudiées.

#### 4.4.3 Effet des fortes concentrations :

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de détecter la concentration maximale. Les fortes concentrations en thiocyanate de potassium favorisent la corrosion par exemple à une concentration de  $10^{-1}$  à 3 jours la vitesse de corrosion a augmenté de plus de 12% et à 7 jours la vitesse de corrosion a augmenté de plus de 40%.

**Tableau 4.5 :** Valeurs des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du thiocyanate de potassium sur une durée de 7 jours à T25°C.

Concentration (mol/litre)	Vcorr. $10^{-3}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	EI%
Blanc	1,703	/
$10^{-3}$	1,053	38,19
$10^{-2}$	1,108	35,36
$10^{-1}$	2,400	-40,89

Les fortes concentrations en inhibiteur favorisent la corrosion, donc il faut bien chercher la concentration optimale tout en passant par plusieurs concentrations

intermédiaires, ce qui a été adapté dans notre étude après avoir balayé un intervalle de concentrations bien important.

#### 4.5 Effet du pH :

Pour étudier l'effet du pH sur la corrosion de l'acier, nous avons déterminé lors des essais gravimétriques le pH des solutions préparées à t initial et t final en absence et en présence de concentrations de KSCN.

##### 4.5.1. Evolution du pH en fonction de la variation de la concentration du KSCN :

Le pH des solutions est relevé pour chaque test à t initial, et après 24h d'immersion dans le milieu synthétique du béton contaminé par les chlorures sans et avec l'ajout de différentes concentrations de KSCN.

Le Tableau 4.6 consigne les valeurs du pH enregistrés dans les temps initial et final.

**Tableau 4.6** : Les valeurs du pH enregistrés à t initial et t 24h à T 25°C.

C (mol/L)	pH initial	pH t24h
Blanc	13,15	13,08
$7,5 \cdot 10^{-4}$	13,13	13,09
$10^{-3}$	13,13	13,09
$2,5 \cdot 10^{-3}$	13,13	13,08
$5 \cdot 10^{-3}$	13,13	13,10
$10^{-2}$	13,13	13,11
$5 \cdot 10^{-2}$	13,12	13,12

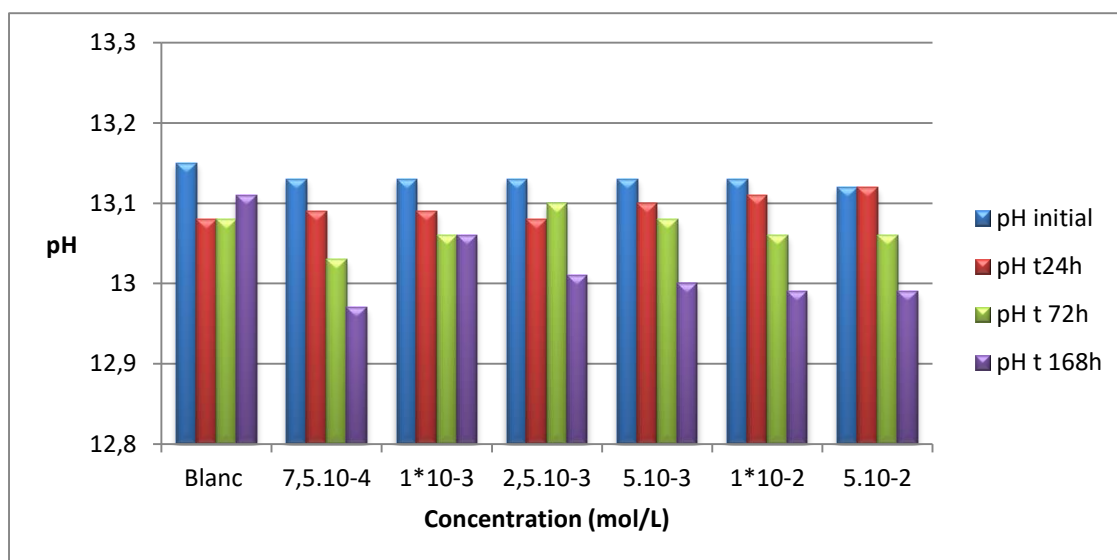
D'après les résultats illustrés dans le tableau 4.6, on remarque que les valeurs du pH enregistrées à t 24h sont légèrement inférieures à celles prises à t initial. Le milieu électrolytique reste toujours basique dû à l'alcalinité de la solution, ce qui confirme que la concentration de thiocyanate de potassium ajouté ne change pas la nature de la solution.

#### 4.5.2 Evolution du pH en fonction du temps d'immersion :

Le pH des solutions électrolytiques a été déterminé à t initial, t 24h, t 72h et t 168h respectivement en fonction de la concentration de KSCN à T 25°C afin de mettre en exergue l'apport du KSCN sur la nature de la solution. Les résultats de la variation du pH sont résumés dans le tableau 4.7.

**Tableau 4.7:** Les valeurs du pH enregistrés à t initial, t 24h, t 72h et t 168h à T25°C

C (mol/L)	pH initial	pH t24h	pH t 72h	pH t 168h
Blanc	13,15	13,08	13,08	13,11
$7,5 \cdot 10^{-4}$	13,13	13,09	13,03	12,97
$10^{-3}$	13,13	13,09	13,06	13,06
$2,5 \cdot 10^{-3}$	13,13	13,08	13,10	13,01
$5 \cdot 10^{-3}$	13,13	13,10	13,08	13
$10^{-2}$	13,13	13,11	13,06	12,99
$5 \cdot 10^{-2}$	13,12	13,12	13,06	12,99



**Figure 4.7 :** Evolution du pH en fonction des durées d'immersion

En examinant les résultats de la figure 4.7, on constate que le pH relevé après la durée de l'essai requise reste inférieur à celui détecté au début de l'essai.

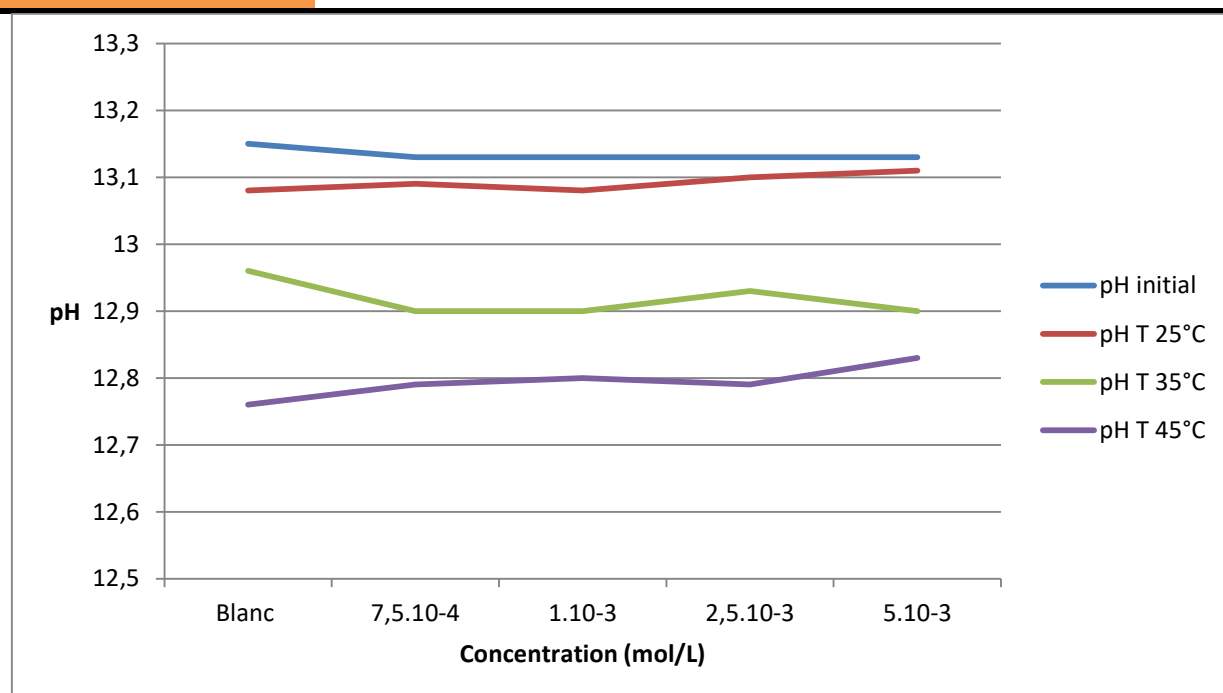
Bien que toutes les valeurs du pH enregistrés soient incluses dans la gamme de la solution basique qui conservera par ailleurs la protection du métal contre la corrosion, on remarque une légère fluctuation.

### 4.5.3 Evolution du pH en fonction de la variation des températures :

L'effet du pH a été aussi étudié à différentes températures d'essai T25°, 35° et 45°C, les résultats sont illustrés dans Tableau 4.8.

**Tableau 4.8:** Les valeurs du pH enregistrés à t initial et après 24h à T 25°, 35° et 45°C.

C (mol/L)	pH initial	pH T 25°C	pH T 35°C	pH T 45°C
Blanc	13,15	13,08	12,96	12,76
5.10 <sup>-4</sup>	13,13	13,08	12,87	12,72
7,5.10 <sup>-4</sup>	13,13	13,09	12,9	12,79
10 <sup>-3</sup>	13,13	13,08	12,9	12,8
2,5.10 <sup>-3</sup>	13,13	13,10	12,93	12,79
5.10 <sup>-3</sup>	13,13	13,11	12,9	12,83



**Figure 4.8 :** Evolution du pH en fonction de la variation des températures : T25°, 35° et 45°C

D'après les résultats de la Figure 4.8, on remarque que le pH diminue proportionnellement avec l'augmentation de la température bien qu'il conserve toujours la nature basique du milieu, donc cette légère fluctuation est due à la présence de produits de corrosion dans la solution électrolytique dans le temps.



En outre, on constate concernant les solutions sans inhibiteurs que leurs pH est relativement supérieur au pH des solutions avec inhibiteur ceci est relativement dû à la présence de l'ion N- qui tend à changer légèrement la nature de la solution.

#### **4.5.4 Interprétation des résultats :**

A la lumière des résultats présentés concernant l'évolution du pH des solutions par les essais gravimétriques, on remarque que le pH relevé à t final est légèrement inférieur par rapport au pH relevé à t initial pour toutes les durées d'immersion et même pour toutes les températures dans le milieu synthétique du béton. Cette observation rejoint les résultats obtenus par Duprat [Duprat M et al, 1983].

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

La valeur du pH influe aussi sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence des inhibiteurs, nos résultats obtenus restent en accord avec la littérature [Hernandez S et al, 1998].

Le pH des solutions peut influencer sur la nature du milieu et par conséquent la protection des armatures contre la corrosion, dans notre étude le pH enregistré reste dans l'intervalle offrant un milieu basique suite à l'alcalinité de ce dernier, ce qui justifie que l'inhibiteur étudié ne modifie pas la nature basique de la solution électrolytique.

L'influence du pH des solutions à t initial et à t final sur l'inhibition de la corrosion de l'acier a révélé que la cinétique de la corrosion influe sur le pH des solutions. On distingue que le pH final diminue légèrement par rapport au pH initial, à cause de la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

#### **4.6 Isothermes d'adsorption :**

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

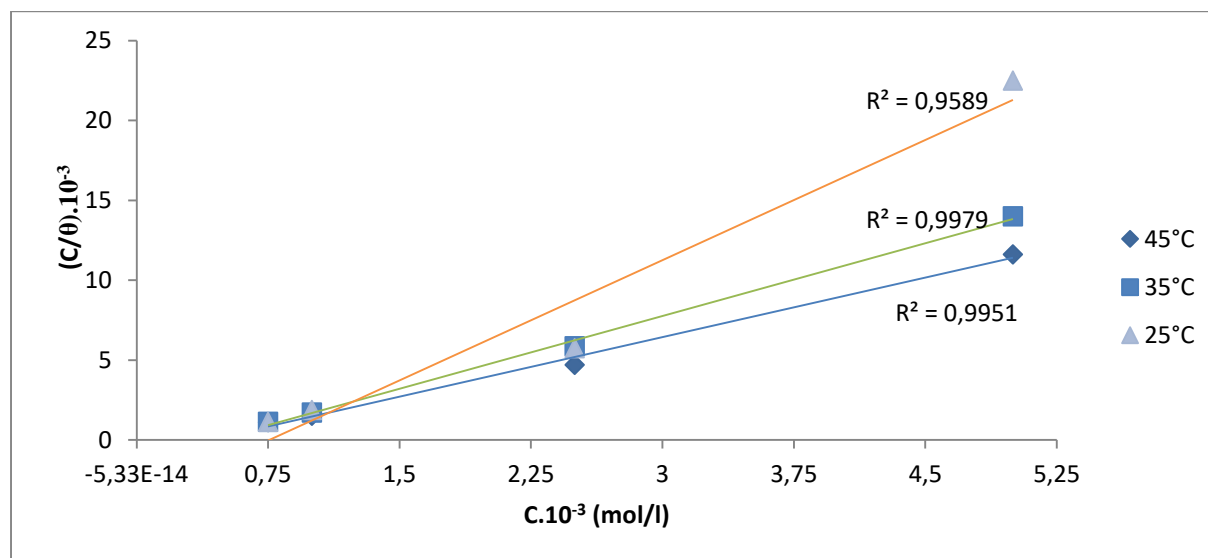
#### 4.6.1 Modèle de Langmuir :

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [Touhami et al, 2000].

Le Tableau 4.9 consigne les résultats des paramètres de Langmuir extraits d'après les mesures de perte de masse d'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de KSCN en fonction de la variation des températures à 24h.

**Tableau 4.9:** Paramètres de Langmuir:

C (mol/L)	C/ $\theta$		
	25°C	35°C	45°C
$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,127 \cdot 10^{-3}$	$1,125 \cdot 10^{-3}$	$1,099 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$1,869 \cdot 10^{-3}$	$1,710 \cdot 10^{-3}$	$1,497 \cdot 10^{-3}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,731 \cdot 10^{-3}$	$5,853 \cdot 10^{-3}$	$4,697 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$22,5 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$



**Figure 4.9:** Droites représentant le modèle d'adsorption de Langmuir.

Les courbes ( $C_{inh}/\theta$ ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur KSCN (C) à 25°, 35° et 45°C voir (figure 4.9) sont linéaires et prennent une valeur de  $R^2$  proche de 1, cela montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu synthétique simulant les pores du béton contaminés par les chlorures obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir en formant un film monocouche qui contribue à la protection de l'acier contre la corrosion, ce qui concorde avec des travaux de la littérature [Khenadeki A et al, 2013].

Les valeurs des coefficients d'adsorption  $K_{ads}$  sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe  $(C/\theta)$ , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption, les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  sont données dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10:** Valeurs des coefficients d'adsorption  $K_{ads}$  et l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  pour l'inhibiteur d'étude (KSCN)

	$C$ (mol/l)	$\theta$	$C/\theta$	$R^2$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$ (Kj/mol)
25°C	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,6651	$1,1276 \cdot 10^{-3}$	0,9589	1041,15	-27,17
	$10^{-3}$	0,5348	$1,8698 \cdot 10^{-3}$	0,9589		
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,4362	$5,7313 \cdot 10^{-3}$	0,9589		
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,2220	$22,5 \cdot 10^{-3}$	0,9589		
35°C	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,6665	$1,1252 \cdot 10^{-3}$	0,9979	1120,80	-28,27
	$10^{-3}$	0,5848	$1,7099 \cdot 10^{-3}$	0,9979		
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,4271	$5,8534 \cdot 10^{-3}$	0,9979		
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,3556	$14 \cdot 10^{-3}$	0,9979		
45°C	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,6825	$1,0989 \cdot 10^{-3}$	0,9951	1370,59	-29,72
	$10^{-3}$	0,6677	$1,4976 \cdot 10^{-3}$	0,9951		
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,5322	$4,6974 \cdot 10^{-3}$	0,9951		
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,4298	$11,6 \cdot 10^{-3}$	0,9951		

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Pour notre inhibiteur (KSCN), les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  calculées sont proches de -20 kj/mol, ce qui nous amène à suggérer qu'il s'agit d'une adsorption physique ou physisorption [Laamari R et al, 2010]. En outre, à températures élevées, on constate que la valeur de  $\Delta G_{ads}$  augmente ce qui nous amène à conclure que l'élévation de température influe positivement sur l'attraction des molécules inhibitrices ce qui est avantageux pour le KSCN en comparant avec d'autres produits inhibiteurs.

Bien que la linéarité des courbes et les valeurs du coefficient de régression qui sont proches de 1 ce qui nous incite à sélectionner le modèle de Langmuir pour simuler la nature de l'adsorption, toutefois, on est amené à étudier l'adsorption du KSCN selon les autres modèles proposés.

#### 4.6.2 Modèle de Freundlich :

En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement.

Le Tableau 4.11 donne les paramètres extraits à travers le modèle de Freundlich.

**Tableau 4.11:** Paramètres de Freundlich

C (mol/L)	25°C		35°C		45°C	
	Log C	Log $\theta$	Log C	Log $\theta$	Log C	Log $\theta$
$7,5 \cdot 10^{-4}$	-3,1249	-0,1771	-3,1249	-0,1761	-3,1249	-0,1658
$10^{-3}$	-3,0000	-0,2718	-3,0000	-0,2329	-3,0000	-0,1754
$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,6020	-0,3603	-2,6020	-0,3694	-2,6020	-0,2739
$5 \cdot 10^{-3}$	-2,3010	0,6536	-2,3010	-0,4490	-2,3010	-0,3667
<b>Kads</b>						
	0,913		1,503		1,787	
<b><math>\Delta G_{ads}</math> (Kj/mol)</b>						
	- 9,7		-11,33		-12,15	

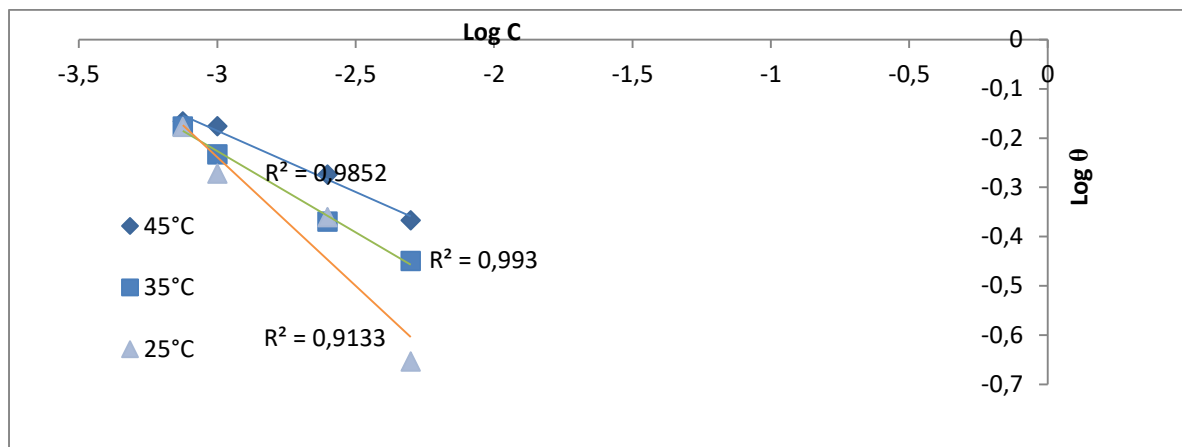


Figure 4.10: Droites représentant le modèle d'adsorption de Freundlich.

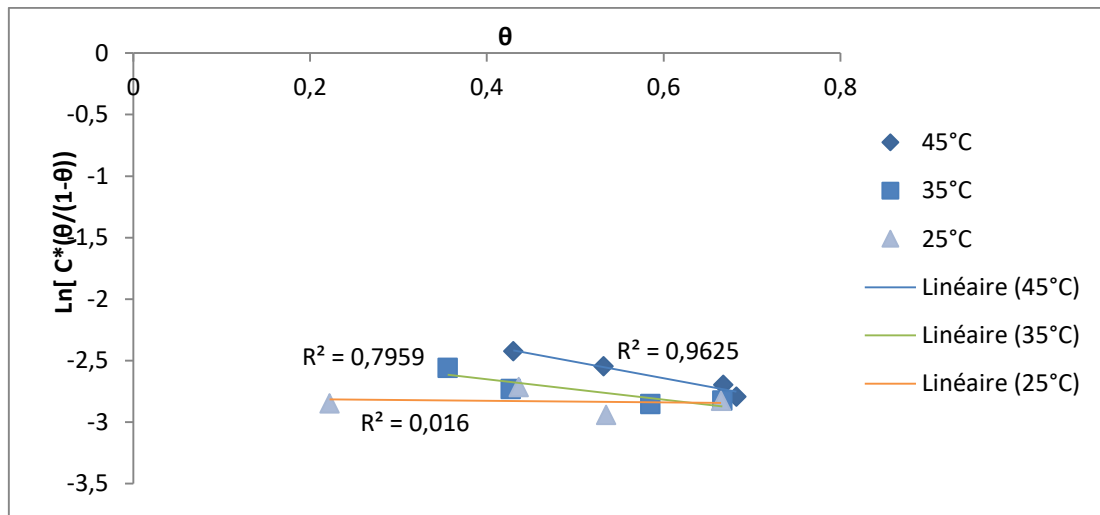
D'après les résultats des paramètres thermodynamiques extraits à travers les droites d'Arrhenius représentant l'enthalpie libre d'adsorption des molécules par le modèle de Freundlich (Tableau 4.11), on remarque que les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  suggèrent que la nature de l'adsorption est physique.

#### 4.6.3 Modèle de Frumkin :

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

Tableau 4.12: Paramètres de Frumkin

C	25°C		35°C		45°C	
	$\theta$	$\text{Log}[C^*(\frac{\theta}{1-\theta})]$	$\theta$	$\text{Log}[C^*(\frac{\theta}{1-\theta})]$	$\theta$	$\text{Log}[C^*(\frac{\theta}{1-\theta})]$
$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,6651	-2,8269	0,6665	-2,8242	0,6825	-2,7925
$10^{-3}$	0,5348	-2,9394	0,5848	-2,8512	0,6677	-2,6969
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,4362	-2,7134	0,4271	-2,7296	0,5322	2,5460
$5 \cdot 10^{-3}$	0,2220	-2,8456	0,3556	-2,5592	0,4298	-2,4238



**Figure 4.11:** Droites représentant le modèle d'adsorption de Frumkin.

En examinant les résultats de la figure 4.11, on constate que le coefficient de régression  $R^2$  pour le cas de  $T = 25^\circ\text{C}$  est de 0,016, ce qui explique que les points ne sont pas dans la même linéarité et par ailleurs l'adsorption des molécules inhibitrices ne suit pas le modèle d'adsorption de Frumkin.

#### 4.6.4 Modèle de Temkin :

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

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

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

Tableau 4.13: Paramètres de Temkin :

C (mol/l)	25°c		35°c		45°c	
	Ln(C)	$\theta$	Ln(C)	$\theta$	Ln(C)	$\theta$
$7,5 \cdot 10^{-4}$	-7,1954	0,6651	-7,1954	0,6665	-7,1954	0,6825
$10^{-3}$	-6,9077	0,5348	-6,9077	0,5848	-6,9077	0,6677
$2,5 \cdot 10^{-3}$	-5,9914	0,4362	-5,9914	0,4271	-5,9914	0,5322
$5 \cdot 10^{-3}$	-5,2983	0,2220	-5,2983	0,3556	-5,2983	0,4298
<b>Kads</b>						
	1,852		2,199		2,424	
<b><math>\Delta G_{ads}</math> (Kj/mol)</b>						
	-11,48		-12,10		-12,96	

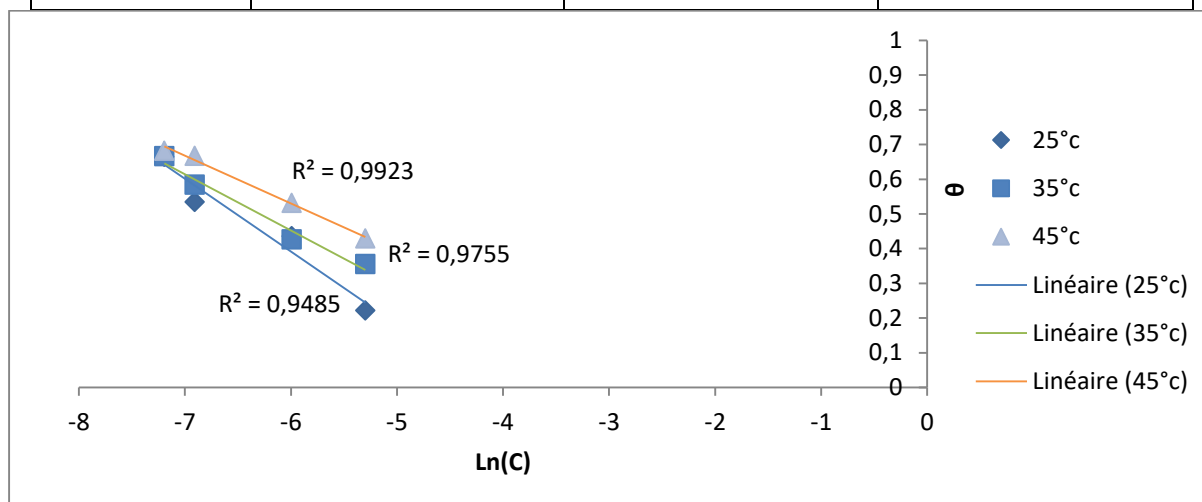


Figure 4.12: Droites représentant le modèle d'adsorption de Temkin.

Suivant les résultats du Tableau 4.13 extrapolés à travers les courbes d'Arrhenius présentées dans Figure 4.12, les valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G_{ads}$  suggèrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Le modèle le plus approprié qui définit un nombre d'hypothèses simples et cohérent et qui s'adapte à notre cas d'étude s'avère le modèle d'adsorption de Langmuir.

On peut donc conclure à travers le calcul des paramètres d'adsorption relatifs aux différents modèles présentés que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.

## 4.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé à l'étude de l'influence du thiocyanate de potassium sur l'inhibition de la corrosion de l'acier placé dans une solution électrolytique qui simule les pores du béton contaminés par les chlorures.

Nous avons ainsi défini la concentration optimale qui offre une efficacité inhibitrice maximale par les mesures gravimétriques, en balayant dans un intervalle de concentrations très large jusqu'à atteindre la plage de concentrations requise. Cette première partie de notre travail était réalisée à température 25°C.

En modifiant les températures d'essais, nous avons trouvé la même concentration optimale bien que les efficacités tendent à augmenter; ce résultat justifie que le thiocyanate de potassium réagit bien avec les températures élevées et son pouvoir protecteur est amélioré contrairement à d'autres produits inhibiteurs qui perdent leurs efficacités à hautes températures.

Nous avons déduit à travers nos tests que l'évolution de la vitesse de corrosion s'affaiblit avec les faibles concentrations en inhibiteur et augmente dans les fortes concentrations, l'efficacité inhibitrice était maximale lors des très faibles concentrations, bien qu'elle garde ses performances même dans les différentes conditions de temps et de température.

A travers l'étude de différents types d'isothermes d'adsorption, on a conclu que l'adsorption des molécules inhibitrices en surface de l'acier obéit au modèle d'adsorption de Langmuir, aussi, le calcul des paramètres extrapolés à savoir l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  suggère qu'il s'agit d'une physisorption ce qui ne tente pas à modifier la structure chimique de notre acier.

Après avoir déterminé la concentration optimale du KSCN, il s'avère judicieux de tester la compatibilité de ce produit avec le matériau béton comme l'a bien spécifié Soylev [Soylev T.A et al, 2008] dans sa recherche sur les différents produits inhibiteurs. ce qui sera le thème du chapitre suivant qui traitera d'un côté, l'étude de l'influence de l'addition d'une concentration optimale de KSCN sur les propriétés du ciment (consistance et prise), et d'un autre côté, l'effet sur les propriétés mécaniques du mortier notamment les résistance à la compression et à la traction.



**Chapitre 5:**  
**Influence du thiocyanate de**  
**potassium sur les propriétés**  
**du mortier**

## 5.1 Introduction :

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques utilisés comme adjuvants à l'eau de gâchage du béton afin de ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal, ces composés chimiques sont utilisés à des quantités assez faibles.

Bien que ces inhibiteurs jouent le rôle de diminuer la corrosion des armatures dans le béton, mais parfois ils ont une influence sur les propriétés du béton.

Soylev [Soylev T & Richardson M, 2008] dans sa recherche sur les inhibiteurs de corrosion incite à chercher des produits compatibles avec le matériau béton, ainsi, la vérification de la compatibilité de ces produits avec les constituants du béton évite d'éventuelles réactions chimiques qui peuvent avoir un effet néfaste sur le béton.

Peu d'études ont été réalisés afin de détecter les effets de l'addition des inhibiteurs de corrosion dans l'eau de gâchage au moment du malaxage sur le comportement du béton, dont les résultats sont souvent contradictoires, des phénomènes ont été observés qui sont souvent liés à une modification de la prise (souvent un retard de début de prise).

Nedal [Nedal M., 2009] a montré que, la présence de l'inhibiteur à base de phosphate dans l'eau de gâchage n'a pas d'effets significatifs sur la résistance à la flexion des mortiers.

Boudjema et al [Boudjema B. & Sour K., 2018] ont conclu d'après leurs résultats des essais sur béton frais que les inhibiteurs testés ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ ) n'influent pas considérablement sur l'affaissement du béton ; aussi, concernant les essais de début et fin de prise, ils ont constaté que les inhibiteurs ajoutés au ciment décalent considérablement le temps de prise du ciment.

Et concernant l'influence de ces inhibiteurs de corrosion sur les résistances mécaniques des bétons par essais destructifs à différents âges; ils ont remarqué que les inhibiteurs à base de phosphate améliorent les résistances à jeune âge et tendent à les diminuer à 90 Jours; ce qui a été détecté aussi pour le Benzoate de sodium, bien que ce dernier à marquer une amélioration des résistances à la flexion à 90 jours.

L'organigramme (Figure 5.1) ci-dessous décrit les différentes étapes entamées afin de déceler l'influence de l'addition d'une concentration optimale de thiocyanate de potassium sur les performances des mortiers.

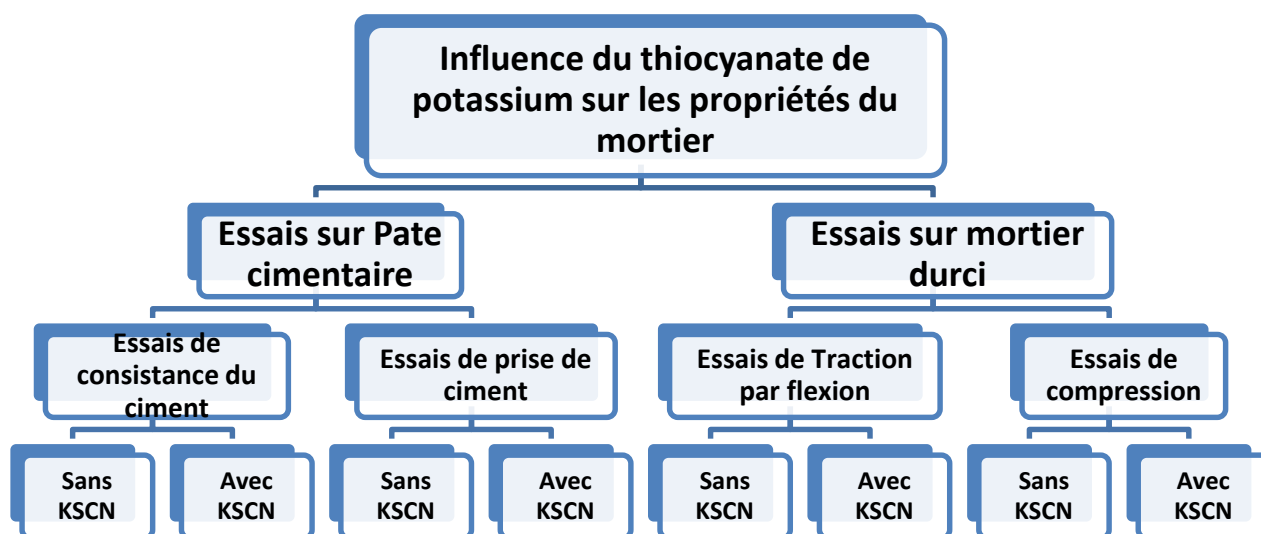


Figure 5.1 : Organigramme décrivant les étapes de travail.

## 5.2 Influence du thiocyanate de potassium sur la pâte cimentaire :

Dans cette partie, on va étudier l'effet de l'addition du thiocyanate de potassium sur la pâte cimentaire, à cet effet, on va effectuer des essais sur une pâte cimentaire en présence et en absence de la concentration optimale de KSCN.

Les essais réalisés sont l'essai de consistance et l'essai de prise du ciment.

L'appareil de Vicat est utilisé à la fois pour la détermination de la consistance normalisée ainsi qu'à la mesure du temps de prise.

### 5.2.1 L'essai de consistance du ciment :

L'objectif de cet essai est de déterminer la quantité d'eau nécessaire pour avoir une consistance normalisée " $d = 6 \pm 1 \text{ mm}$ ", sachant que «d» représente la distance entre le fond du moule et le bout de la sonde.

Cette mesure est déterminée suite à l'enfoncement de la sonde cylindrique de Vicat dans la pâte de ciment (en absence et en présence d'une concentration optimale de thiocyanate de potassium) sous l'effet d'une charge constante (tige + sonde amovible) de 300g.

#### 5.2.1.1 Matériel utilisé :

L'essai se déroule dans une salle à température ambiante de  $20^\circ\text{C}$ .

Le matériel utilisé pour la confection de la pâte de ciment comprend (Figure 5.2):

- un malaxeur de marque (condor).
- l'appareil de Vicat: L'appareil est composé d'un moule tronconique (h=40 mm d1= 70 mm et d2= 80 mm) et d'une tige coulissante équipée à son extrémité d'une sonde de  $\Phi = 10$  mm,
- Une balance.
- Un chronomètre.

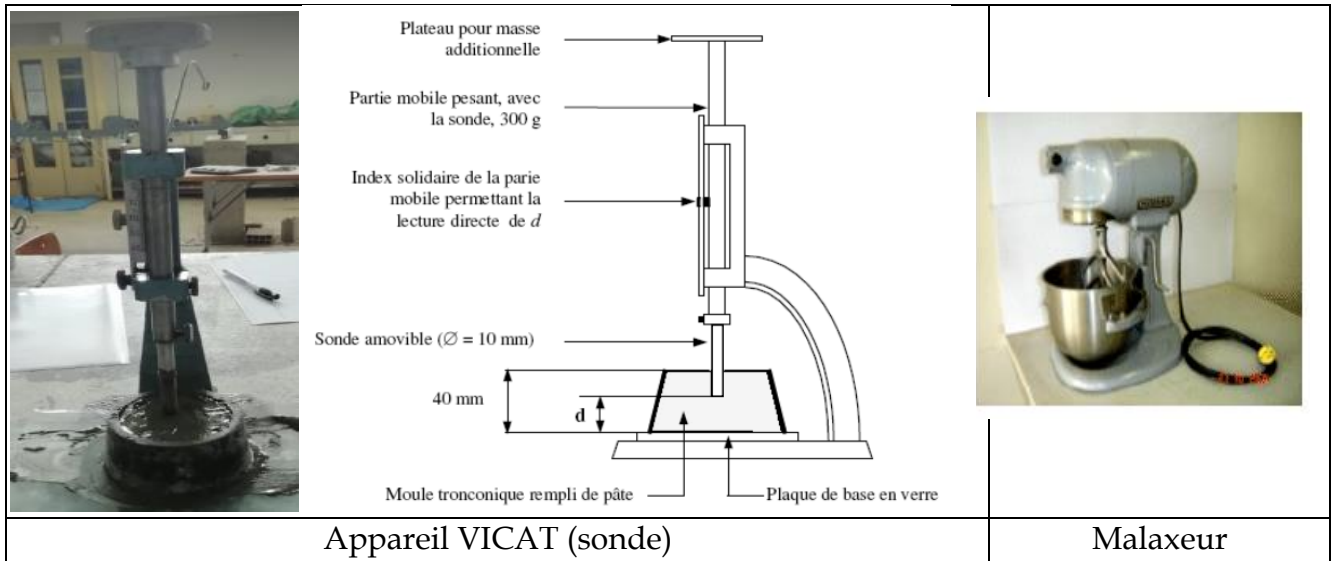


Figure 5.2: Matériel nécessaire pour l'essai de consistance du ciment.

### 5.2.1.2 Mode opératoire :

En commençant par préparer 500 g de ciment, et le mélanger avec la quantité d'eau nécessaire, on va commencer par un rapport  $E/C=0,26$ , soit  $m_{eau} = 26\% m_{ciment}$ ,

Après la mesure de "d", on constate que la valeur est supérieure à 7mm,

Puis on va augmenter la quantité d'eau de 1% jusqu'à atteindre la consistance normalisé.

On procède par les étapes suivantes :

- L'eau sera versée dans la cuve du malaxeur contenant le ciment,
- Mettre le malaxeur en marche (voir le tableau qui suit),
- Déclencher le chronomètre.

**Tableau5.1:** Les durées et état du malaxage.

Opérations	Introduction de l'eau	Introduction du ciment	Vitesse 1	Raclage de la cuve	Vitesse 1
Durée des opérations	Le temps de peser la quantité d'eau	5 à10 s	90s	15s	90s
Etat du malaxeur	Arrêt		Vitesse lente	Arrêt	Vitesse lente

- La pâte est alors rapidement introduite dans le moule tronconique posée sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs. Il faut enlever l'excès de pâte par un mouvement de va-et-vient effectué avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule.

Puis l'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat.

La sonde est amenée à la surface de l'échantillon et relâchée sans vitesse.

La sonde alors s'enfonce dans la pâte, lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30 s d'attente), relever la distance "d" séparant l'extrémité de la sonde de la plaque de base,

La pâte sera à consistance normalisée si  $d = 6 \pm 1 \text{ mm}$ , si "d" est supérieur à 7mm, il faut ajouter de l'eau, si "d" sera inférieur à 5 mm, il faut diminuer la quantité d'eau, et recommencer avec une nouvelle quantité d'eau. [Ghomari & Bendi-Ouis, 2007].

### 5.2.1.3 Résultats et interprétations :

Après avoir mélangé 500g de ciment avec 140 ml d'eau distillée (E/C = 28%) avec et sans inhibiteur (thiocyanate de potassium), on a trouvé un enfoncement de la sonde de Vicat normalisé.

**Tableau 5.2:** Résultats de l'essai de consistance du ciment.

	ciment	Eau distillé	Enfoncement de la sonde de Vicat
Sans inhibiteur	500g	140ml (28%)	$7 \text{ mm} \geq 6 \pm 1 \text{ mm}$ CV
Avec inhibiteur	500g	140ml (28%)	$5,5 \text{ mm} \geq 6 \pm 1 \text{ mm}$ CV

La quantité d'eau nécessaire pour avoir une consistance normalisée est de 28%(par rapport au poids du ciment) dans les deux cas. (Sans et avec addition du thiocyanate de potassium).

On remarque que l'enfoncement de la sonde de Vicat s'est augmenté de 1.5 mm avec l'ajout du thiocyanate de potassium.

Donc on pourrait dire que l'inhibiteur testé a augmenté légèrement la maniabilité du ciment.

### 5.2.2 L'essai de prise du ciment :

La prise commence à un certain temps après le gâchage, il est nécessaire de connaître le temps de début de prise du ciment en vue de déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre des mortiers et des bétons dont ils sont confectionnés.

Les essais se font à l'aide de l'aiguille de Vicat qui donne deux repères pratiques : le début de prise et la fin de prise.

L'essai consiste à suivre la transformation de l'état de durcissement du ciment à consistance normalisée de l'état visqueux à l'état durci.

Le temps de début de prise est déterminé à l'instant où l'aiguille de Vicat ( $S = 1 \text{ mm}^2$ , masse = 300 g) s'enfonce jusqu'à avoir une distance "d"  $d = 4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ .

#### 5.2.2.1 Mode opératoire :

- On va remplacer la sonde de Vicat par l'aiguille de Vicat ( $\Phi = 1.13 \text{ mm}$ ).
- Après avoir obtenu une consistance normalisée, on a préparé un autre échantillon de ciment avec la quantité d'eau normalisée,
- On amène l'aiguille à la surface de l'échantillon,
- On relâche sans élan (sans vitesse).

L'aiguille alors s'enfonce dans la pâte. Lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30 s d'attente),

- On relève la distance "d" séparant l'extrémité de l'aiguille de la plaque de base,
- On recommence l'opération à des intervalles de temps convenablement espacés (10 ou 15 mn) jusqu'à ce que d soit égal à  $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ ,
- A cet instant mesuré commence le début de prise.
- Le temps de fin de la prise est atteint lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5mm dans le moule tronconique [Boudjema B. & Sour K., 2018]



**Figure 5.3:** Essai de prise du ciment à l'aide de l'aiguille de Vicat.

### 5.2.2.2 Résultats et interprétations :

Les temps de début et de fin de prise du ciment avec et sans inhibiteur sont rassemblés dans le Tableau 5.3:

**Tableau 5.3:** Résultats de l'essai de prise du ciment.

	Début de prise		Fin de prise	
Sans inhibiteur	2h36mn	156 minutes	5h39mn	339 minutes
Avec inhibiteur	3h27mn	207 minutes	5h58mn	358 minutes
Norme ASTM C 593-06	Min = 45mn		Max=420 mn	

L'ajout du thiocyanate de potassium a influé les paramètres de prise du ciment en augmentant le temps de début de prise de façon considérable d'environ 32,7%.

Et pour le temps de fin de prise, on remarque que le temps à augmenter de plus de 5% avec l'ajout de cet inhibiteur.

## 5.3 Influence du thiocyanate de potassium sur les propriétés mécaniques du mortier :

Le mortier est un mélange homogène de liant avec du sable et de l'eau, il est préparé mécaniquement en malaxant les constituants.

Le mortier normal est un mortier qui sert à définir certaines caractéristiques d'un ciment et notamment sa résistance. Ce mortier doit être réalisé conformément aux normes.

### 5.3.1 Préparation des Mortiers :

Nous avons confectionné des mortiers (1/3) avec un rapport E/C=0,5 en absence et en présence d'une concentration optimale de KSCN ajoutée à l'eau de gâchage. Les quantités de chaque composant sont résumées dans Tableau 5.4:

**Tableau 5.4:** La composition du mortier 1 :3 [Ghomari & Bendi-Ouis, 2007].

Quantité \ Matériau	Sable (g)	Ciment (g)	Eau (ml)	Thiocyanate de potassium (g)
Sans inhibiteur	1350	450	225	0
Avec inhibiteur	1350	450	225	0,328

On a suivi les étapes suivantes pour la préparation des mortiers :

- Après avoir humidifié le pétrin et les accessoires,
- On a versé le sable puis le ciment et on a malaxé à sec jusqu'à avoir l'homogénéité des deux constituants anhydres,
- Ensuite on a ajouté 2/3 de la quantité d'eau et on a malaxé à l'aide de l'appareil pendant 2 min
- Puis on a ajouté le reste de l'eau en malaxant encore pendant 1 min,
- On utilise la raclette à la fin pour mélanger et vérifier si l'homogénéité est parfaite.
- Introduire le mortier en trois parties dans les moules 4x4x16 graissés préalablement,
- Donner des coups pour éliminer les vides, ensuite utiliser la table vibrante.
- Le démoulage sera effectué après 24h (Figure 5.4),
- Identifier les échantillons et les entreposer dans un bac remplie d'eau à  $20\text{ C}^\circ \pm 1\text{ C}^\circ$  jusqu'au moment des essais de compression et flexion (07 jours puis 28 jours) [Ghomari F. et al, 2007].





**Figure 5.4:** Mortiers introduits dans les moules prismatiques 4\*4\*16 après 24h.

### 5.3.2 Essais destructifs sur mortiers durcis :

Les essais destructifs réalisés sur mortiers après la période de cure consiste à étudier les résistances à la traction et à la compression des mortiers confectionnés avec et sans inhibiteur à jeune âge (7jours) et à 28 jours; afin d'évaluer l'apport du thiocyanate de potassium sur les performances mécaniques des mortiers.

Après la période requise, les éprouvettes (trois éprouvettes sans inhibiteur et trois autres avec inhibiteur) sont tirées des bacs (Figure 5.5) et testées en flexion et en compression.

Les normes définissent les classes de résistance des mortiers d'après leur résistance à 7 jours et 28 jours.

Ces âges sont donc impératifs pour vérifier la conformité d'un mortier.



**Figure 5.5:** Mortiers destinés aux essais destructifs.

### 5.3.2.1 Résistance à la traction par flexion trois points :

Le but de cet essai est de définir les qualités des mortiers réalisés et mettre en exergue l'influence de l'ajout d'une concentration optimale de Thiocyanate de potassium sur les résistances à la traction du mortier.

L'essai de rupture de chaque éprouvette est réalisé à l'aide d'une machine d'essai de résistance à la flexion. Pour pouvoir effectuer cet essai, la machine doit être pourvue d'un dispositif de flexion conformément au dispositif décrit sur Figure 5.6.

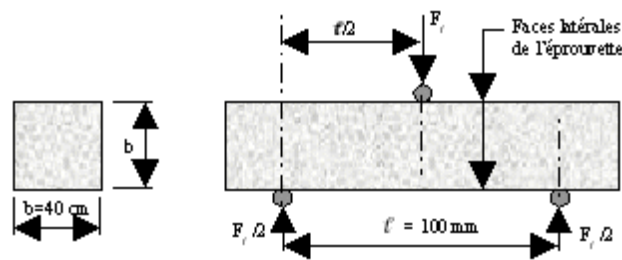


Figure 5.6: Schéma d'un mortier introduit dans l'appareil.

#### ➤ Mode opératoire :

- On commence par placer le prisme dans le dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci;
- puis on applique une charge verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme jusqu'à la rupture,
- on note le résultat,
- puis on renouvelle l'essai sur les deux autres éprouvettes.

Remarque : il faut conserver les demi-prismes jusqu'au moment des essais de compression.



Figure 5.7: Dispositif de l'essai de traction par flexion



**Figure 5.8:** Etat des mortiers après rupture.

La résistance à la flexion  $R_f$  ( $enN/mm^2$ ) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R_f = \frac{1,5Pl}{b^3}$$

D'où :

$R_f$  : est la résistance à la flexion, en newtons par millimètre carré ou en MPa.

$b$  : est le côté de la section carrée du prisme en millimètres.

$P$  : est la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture en newtons.

$l$  : est la distance entre les appuis en millimètres.

#### ➤ Résultats et interprétations :

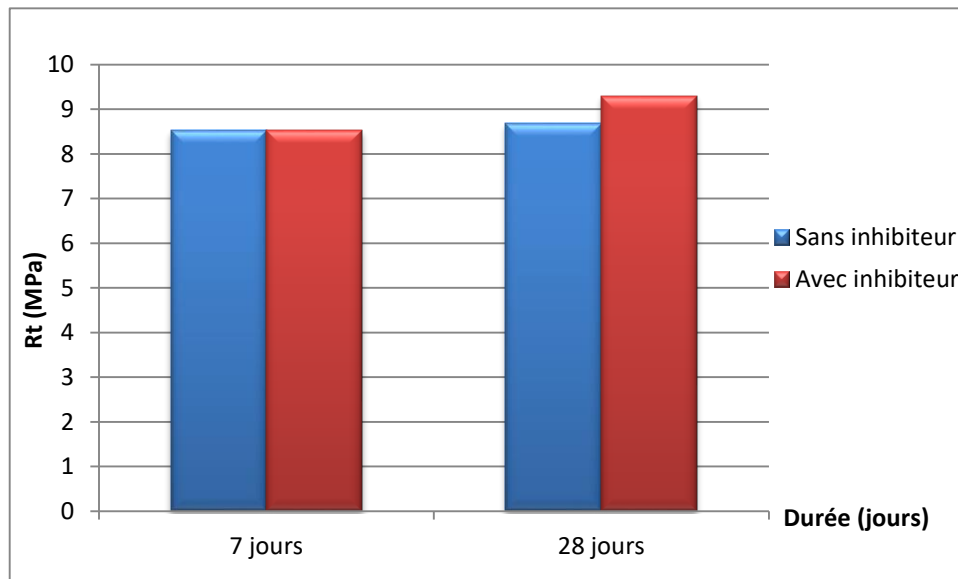
Les résultats des résistances à la flexion du mortier sont résumés dans le Tableau 5.5:

**Tableau 5.5:** Résistances moyennes en flexion du mortier.

		La distance entre appuis $l$ (mm)	Côte (section carrée) $b$ (mm)	La charge moyenne de rupture $F_f$ (N)	la résistance moyenne en flexion (traction) $R_f$ (MPa)
<b>7 jours</b>	Sans inhibiteur	100	40	3633,33333	<b>8,515625</b>
	Avec inhibiteur	100	40	3633,33333	<b>8,515625</b>
<b>28 jours</b>	Sans inhibiteur	100	40	3700	<b>8,671875</b>
	Avec inhibiteur	100	40	3966,66667	<b>9,296875</b>

On remarque que le thiocyanate de potassium n'a pas présenté d'effets significatifs sur les résistances à la traction par flexion des mortiers confectionnés à jeune âge (7 jours).

Tandis qu'à 28 jours, on remarque que l'ajout du thiocyanate de potassium à l'eau de gâchage du mortier rehausse la résistance à la Traction par flexion par rapport à un mortier sans inhibiteurs de 7,21%.



**Figure 5.9:** Comparaison des résistances à la traction par flexion des mortiers à 7 et 28 jours avec et sans inhibiteur (thiocyanate de potassium).

On conclue que le thiocyanate de potassium à un effet positif vis-à-vis la résistance à la traction par flexion du mortier.

### 5.3.2.2 Résistance à la compression :

Le but de cet essai est de déterminer les résistances à la compression du mortier.

On aura besoin d'une machine d'essais à la compression permettant d'appliquer des charges jusqu'à 150 KN.

Cette machine doit être équipée d'un dispositif de compression, Les demi-prismes des éprouvettes obtenus après rupture en flexion seront rompus en compression comme indiqué sur la figure 5.10.

#### ➤ Mode opératoire :

On commence par centrer chaque demi-prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine à  $\pm 0.5$  mm près et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux d'environ 10 mm.

Puis il faut augmenter la charge avec une vitesse constante durant toute l'application de la charge jusqu'à la rupture, on note la force de rupture  $F_c$  (pour chaque demi-éprouvette). [EDUCMAD, 2016]

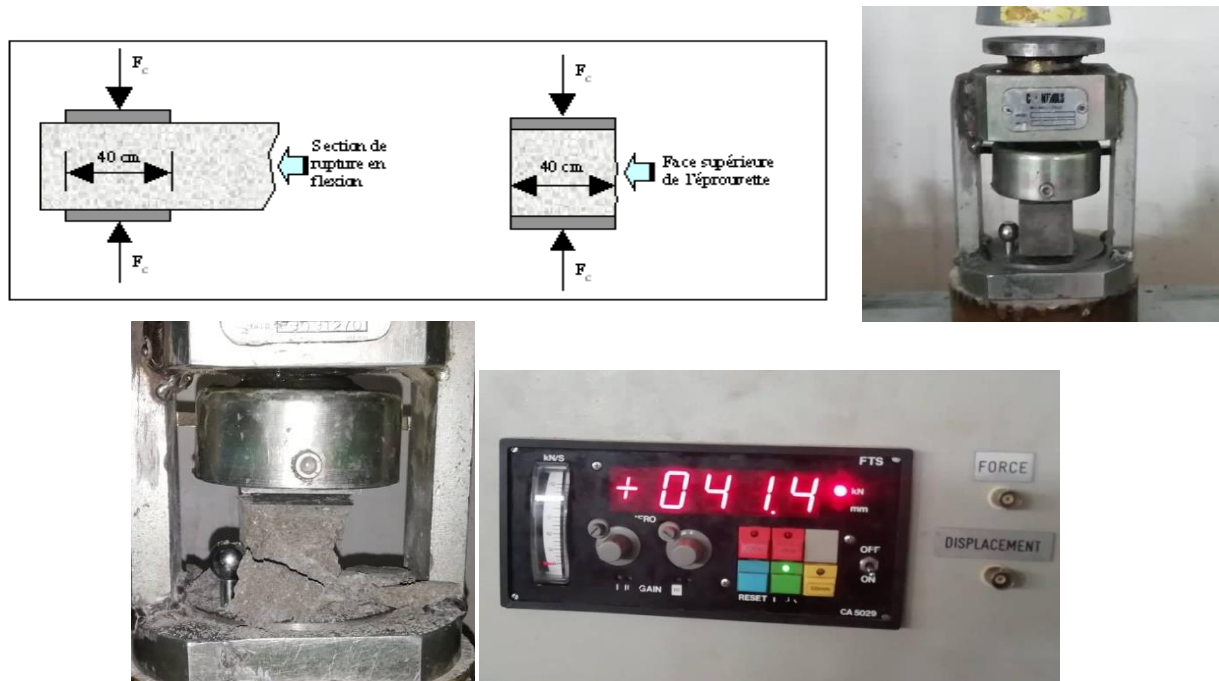


Figure 5.10: Dispositif de l'essai de compression.

$F_c$  : représente la charge de rupture,

La résistance à la compression  $R_c(N/mm^2)$  est calculée à partir de la formule suivante :

$$R_c = \frac{F_c}{b^2}$$

$R_c$  : Résistance à la compression en (MPa).

$F_c$ : Charge de rupture en (N).

$b$  : Côte de l'éprouvette est égale à 40mm.

#### ➤ Résultats et interprétations:

Les résultats des résistances à la compression du mortier à 7 jours et 28 jours sont illustrés dans le Tableau 5.6:

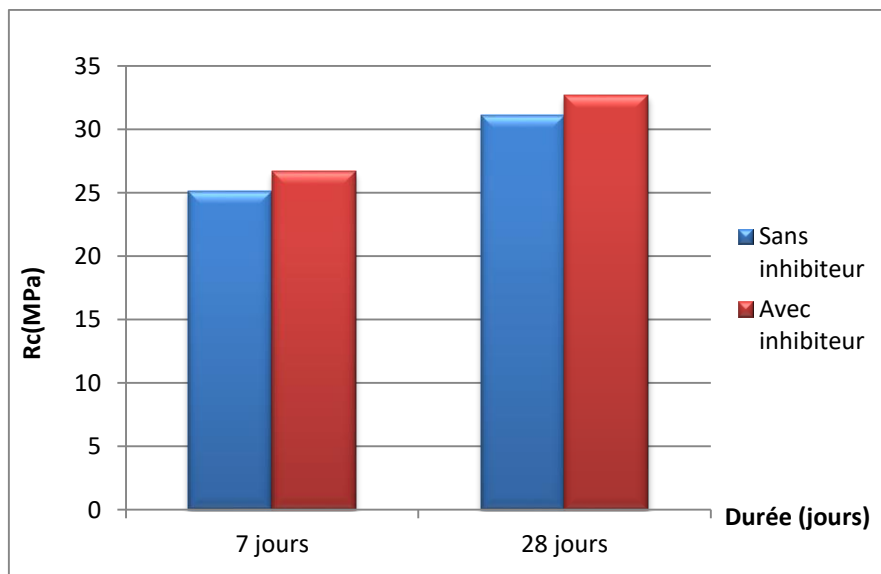
**Tableau 5.6:** Résistances moyennes en compression du mortier.

		Côte (section carrée) <b>b</b> (mm)	La charge moyenne de rupture $F_c$ (N)	la résistance moyenne en compression $R_c$ (MPa)
<b>7 jours</b>	Sans inhibiteur	40	40200	<b>25,125</b>
	Avec inhibiteur	40	42633,33	<b>26,646</b>
<b>28 jours</b>	Sans inhibiteur	40	49800	<b>31,125</b>
	Avec inhibiteur	40	52300	<b>32,688</b>

On remarque d'après les résultats du Tableau 5.6 que l'ajout du thiocyanate de potassium a amélioré la résistance du mortier à la compression à 7 jours et 28 jours.

La résistance caractéristique à la compression après 28 jours de cure est plus de 30 MPa pour les deux types de mortiers confectionnés (avec et sans inhibiteur), ce qui justifie que les mortiers confectionnés obéissent aux normes exigées.

La résistance à la compression du mortier adjuvanté de KSCN a augmenté de 6% à 7 jours, tandis qu'à 28 jours, elle s'est améliorée de 5% par rapport au mortier de référence. Ceci montre que, la présence du thiocyanate de potassium dans l'eau de gâchage a eu un effet positif sur la résistance à la compression des mortiers à 7 jours et 28 jours.



**Figure 5.11:** Comparaison des résistances à la compression des mortiers à 7 et 28 jours avec et sans inhibiteur (thiocyanate de potassium).

La figure 5.11 représente l'évolution des résistances à la compression par mesures destructives sur le mortier sans et avec l'ajout du thiocyanate de potassium.

On remarque pour le mortier adjuvanté avec l'inhibiteur KSCN, les résistances à la compression sont nettement améliorées, nous pouvons donc, conclure que cet inhibiteur de corrosion a une influence positive sur les propriétés mécaniques du béton.

## 5.4 Conclusion :

Dans cette partie, nous avons commencé par tester l'influence de l'ajout du thiocyanate de potassium sur les propriétés de la pâte cimentaire en essayant de trouver des relations entre l'ajout du thiocyanate de potassium au ciment et l'évolution des paramètres régissant le béton lui-même,

Ainsi, on a trouvé que l'ajout du KSCN tend à décaler d'une façon considérable le temps de début et de fin de prise en comparant avec l'échantillon sans inhibiteurs.

Cet effet secondaire du thiocyanate de potassium lié la modification du temps de prise pourrait être très utile pour l'augmentation de l'ouvrabilité.

Nous avons aussi démontré que le thiocyanate de potassium avait des effets positifs sur les propriétés mécaniques du mortier, notamment les résistances à la traction par flexion et la compression.

Les essais destructifs ainsi réalisés ont démontré que l'inhibiteur a amélioré les résistances à la traction par flexion de 7,2% à 28 jours par rapport à l'échantillon témoin. Bien que pour les essais de compression, l'ajout de l'inhibiteur a rehaussé la résistance à la compression du mortier de 6% à 7 jours et 5% à 28 jours par rapport au mortier de référence.

Une étude qui a été faite sur le thiocyanate de sodium a prouvé que ce dernier serait plus efficace à long terme pour augmenter les résistances à la compression à 20 °C. [Dieryck V et al, 2005]

L'ajout des inhibiteurs au béton frais ou aux mortiers de réparation s'avère non plus un moyen très efficace pour la protection des armatures contre la corrosion mais aussi un moyen pour améliorer certaines caractéristiques du béton notamment la prise et les caractéristiques mécaniques.

# Conclusion Générale



## Conclusion Générale :

L'application des inhibiteurs de corrosion dans des structures en béton armé est l'une des techniques préventives qui intéresse les chercheurs, afin d'inhiber les phénomènes de corrosion possibles des armatures dans le béton qui est l'une des facteurs majeurs qui favorise la perte de performance des ouvrages en béton armé.

Notre projet de recherche a porté sur l'utilisation de cette technique afin de réduire le taux de corrosion de l'acier par un composé chimique (le thiocyanate de potassium) que l'on ajoute dans le milieu synthétique du béton avec des concentrations suffisantes pour qu'il pénètre à travers les pores du béton et parvient à accéder à l'armature et inhibe le processus de corrosion .

Pour ce faire, on est passé par les méthodes gravimétriques basées sur les mesures de perte de masse pour évaluer son efficacité contre la corrosion des armatures, nous avons aussi étudié son influence sur le mortier et par ailleurs sur le béton.

Les principaux résultats obtenus dans cette étude peuvent être résumés comme suit :

- L'étude de l'évolution des vitesses de corrosion et des efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur a montré que l'addition du thiocyanate de potassium KSCN à faibles concentrations procure une protection notable contre l'effet de corrosion dans le milieu simulant les solutions des pores du béton saturé contaminé par les chlorures, son efficacité inhibitrice maximale est au voisinage de 65%
- Par ailleurs, l'étude de la cinétique de la corrosion (à 72h et 168h) a révélé qu'il offre aussi une protection contre la corrosion dans le temps avec une légère diminution.
- Les efficacités inhibitrices restent notables et stables avec l'augmentation de la température, et nous avons même remarqué que ces efficacités sont améliorées à des plages de températures élevées allant jusqu'à 45°C.
- Les fortes concentrations en KSCN offrent un milieu qui favorise le phénomène de corrosion.
- L'influence du pH sur l'inhibition de la corrosion de l'acier a été aussi étudié; le pH à t final reste légèrement inférieur à celui détecté au début de l'essai. Ce qui est due à la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale. Effectivement, on remarque une légère diminution du pH par rapport aux solutions sans inhibiteur, suite à la présence de l'ion N<sup>-</sup> dans la solution avec KSCN, toutefois cette dernière conserve toujours la nature basique qui offre la protection contre la corrosion.

➤ L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de la corrosion nous a permis la compréhension du mode d'action de l'inhibiteur par l'étude des phénomènes d'adsorption à la surface du métal, nous avons corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption.

➤ Nous avons trouvé que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En effet ce composé agit par simple adsorption physique à la surface du métal bloquant ainsi les sites actifs et par suite la diminution de la corrosion, ce qui indique que l'inhibition est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique.

➤ En dernier lieu, nous avons traité l'influence du thiocyanate de potassium qui a prouvé une efficacité procurant la protection contre la corrosion sur les propriétés du béton, pour cela on a exploitée les résultats obtenus dans le cadre de la détermination de la concentration optimale pour étudier ses effets sur la pâte de ciment et aussi sur des éprouvettes de mortier adjuvanté par KSCN.

➤ Les résultats ont montré que l'ajout du KSCN en concentration optimale à la pâte de ciment décale le temps de début et de fin de prise par rapport à un échantillon témoin; ce qui offre une meilleure maniabilité au matériau adjuvanté.

Tandis que pour les éprouvettes de mortiers confectionnées, nous avons remarqué que l'addition d'une concentration optimale de KSCN offre des résistances à la compression et à la traction supérieures par rapport à l'échantillon de référence, ce qui nous permet de conclure que l'ajout de KSCN au béton améliore sa maniabilité et ses résistances mécaniques.

### **Perspectives d'Etude :**

Puisque le thiocyanate de potassium a prouvé son pouvoir protecteur à faibles concentrations et mêmes à températures élevées ceci nous incite à l'utiliser comme inhibiteur de corrosion des armatures dans le cadre de béton réfractaires.

D'une autre optique, l'utilisation du KSCN comme inhibiteur de corrosion pour la réparation de structures dégradées par la corrosion peut faire l'objet de recherches ultérieures.

## Références Bibliographiques

- [Amin M, 2010] Amin, M. A., "A newly synthesized glycine derivative to control uniform and pitting corrosion processes of Al induced by SCN<sup>-</sup> anions - Chemical, electrochemical and morphological studies". *Corrosion Science*, 52(10), (2010), 3243-3257. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.041
- [Anejjar A et al, 2013] Anejjar A., Salghi R., Zarrouk A., Benali O., Zarrok H., Hammouti B., Ebenso E.; "Inhibition of carbon steel corrosion in 1 M HCl medium by potassium thiocyanate", *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*.(2013), Vol. 15, pp. 21-27.
- [Annand R. R. et al; 1965] Annand R. R., Hurd R.M., Hacherman N., "Adsorption of Monomeric and Polymeric Amino Corrosion Inhibitors on Steel", *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 138.
- [Antonione C et al, 1982] Antonione J C., Massiani Y., Crousier J.P., "Effet du chrome sur la résistance a la corrosion d'alliages amorphes Fe, Ni, B, P dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M", *Materials Chemistry*, Volume 7, Issue 5, (1982), P. 587-604.
- [Antropov L.I, 1962] Antropov L.I., "Corrosion mechanisms", 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) P 147.
- [Ating et al, 2010] Ating E.I., Umoren S.A., Udousoro I.I., Ebenso E.E. & Udoh A.P., Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions, *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 3, No. 2, (2010), pp 61-68
- [Ayari et al, 2004] Ayari F., Srasra E., et Trabelsi-Ayadi M., Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, *Journal de Physiques. IV France* 122 (2004) 229-234
- [Azooz R., 2016]Azooz R E., "EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study." 6 (2016): 235-251.
- [Balmasov A.V et al, 2005] Balmasov A.V., Koroleva E.V., and Lilin S.A.; "Electro polishing of Silver in Water-Organic Solutions of Potassium Thiocyanate"; *Protection of Metals*, (2005), Vol. 41, N°4, pp. 354-357.
- [Barroug A, 1989] Barroug A., "Propriétés de surface des apatites et adsorption de protéines", Thèse d'Etat, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve (1989).
- [Belaidi A. et al, 2014] Belaidi A., Brixia A., "Etude de l'influence des additions et des adjuvants sur les propriétés aux états frais et durcis des bétons", *Mémoire de Master*, Université de Tlemcen, (2014)
- [Belhocine A. et al, 2014] Belhocine A., Nagoudi N., "Etude expérimentale d'un mortier avec ajouts minéraux", *Mémoire de Magister*, Université de Ouargla, (2014)
- [Benali O, 2007] Benali, O., "Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et deux acier au carbone par quelques composés organique soufrés en milieu acides », Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, Thèse de doctorat, (2007).

- [Benbrahim A. et al, 2017] Benbrahim A., Mekami M.A, "Etude cinétique de l'inhibition de la corrosion des armatures : influence de la température et du temps d'immersion"; Mémoire de Master en Génie Civil, Université Aboubekr Belkaid Tlemcen., (2017)
- [Benard et al; 1969] Benard J., Michel A., Philibert J., Talbot J., "Métallurgie générale", Editeurs Masson (1969), ASIN: B0000DMDF3.
- [Bleiman c et al, 2005] Bleiman C.; Dieryck V., Desmyter J., "Adjuvants pour béton : développements récents", Centre scientifique et technique de la construction Bruxelles, CSTC, (2005)
- [Bogdank K., 2014] Bogdank K., "adsorption", Proceedings of the 5th International Conference on Frontiers in Intelligent Computing : theory and applications : FICTA (2016), Volume 2, Université Aix Marseille, France, 2014.
- [Bommersbach P et al, 2005] Bommersbach P., Alemany-Dumont C., Millet J. P., Normand B., "Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods," *ElectrochimicaActa*, (2005), vol. 51, no. 6, pp. 1076-1084.
- [Boukhatem et al,; 2016] Boukhatem A., Aouf R.; "Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *Serratiamarcescens*". Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, Mémoire de fin d'études. (2016). Chlef, Algérie. 95p.
- [Boudjema B. et al, 2018] Boudjema B., Sour K., « Etude des performances mécaniques de bétons adjuvantés par des inhibiteurs de corrosion » mémoire de fin d'étude, (2018), Université de Tlemcen.
- [Chadwick D et al; 1978] Chadwick D., Hashemi T., Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys, *Corrosion Science*, Edition Elsevier. Volume 18, Issue 1, (1978), pp 39-51.
- [cla.vidal, 2014] cla.vidal, "Moyens de protection contre la corrosion". [cla.vidal.free.fr/protec%20corros.htm](http://cla.vidal.free.fr/protec%20corros.htm); (2014).
- [Cornell R. M et al, 2003] Cornell R.M., Schertmann U., "The Iron Oxides", Wiley-Vch, Germany, (2003),p 664
- [Dean J. A., 1973] Dean J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", Sd Edition, McGraw-Hill, New York, (1973)
- [Delmon B., 1969] Delmon, B., "Introduction à la cinétique hétérogène", Édition Technip, Paris, (1969); QD 501 D359.
- [Desmyter J. et al, 2001] Desmyter J., Potoms G., Demars Ph. et Jacobs J., "La réaction alcalis-silice. Notions de base et importance en Belgique". Bruxelles, CSTC-Magazine, (2001).
- [Dieryck V. et al, 2005] Dieryck V., Desmyter J., Bleiman C.; "Adjuvants pour béton : développements récents". Guidance technologique 'Mise en œuvre des bétons spéciaux, Centre scientifique et technique de la construction Bruxelles, CSTC, (2005).

- [Duprat M. et al, 1983] Duprat M., Bonnel A., Dabisi F., "Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%", *Journal of applied electrochemistry*, Ed. Springer, 13 (1983), pp 317-323
- [Elbakouri H., 2000] Elbakouri H., "Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique", thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).
- [El-Sayed et al, 2007] El-Sayed M.S., Erasmus R.M., Comins J.D., "Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol", *Journal of Colloid and Interface Science*, 306 (2007), pp 96-104
- [EDUCMAD, 2016] EDUCMAD ; "Chapitre 5: Les Mortiers", (2016) ; [mdevmd.accesmad.org/mediatek/mod/page/view.php?id=2988](http://mdevmd.accesmad.org/mediatek/mod/page/view.php?id=2988)
- [ETC, 2010] ETC, "Traitement minéral pour le béton armé. réparation du béton due à la corrosion.(2010). [techni.ch](http://techni.ch), [technifin](http://technifin.ch).
- [Etteyeb N et al, 2006] Etteyeb N., Sanchez M., Dhouibi L., Alonso M. C., Andrade C., Triki E., "Corrosion protection of steel reinforcement by a pretreatment phosphate solutions. Assessment of passivity by electrochemical techniques", *Corrosion Engineering Science and Technology*, 41(2006), pp 336-341.
- [Faustin ; 2013] Faustin M., "Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)". Thèse de Doctorat, Université Diss. Antilles-Guyane, France, (2013).
- [FHWA LAB; 2001] FHWA LAB, "Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA)", Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [Fiaud C. et al ; 2002] Fiaud C., Lemaitre C., Pebère N., "Inhibiteurs de corrosion". Extrait de G. Beranger, H. Mazille, "Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)", *Hernès Science Publications*, Paris, (2002) 245.
- [Fouda A.S. et al, 2009] Fouda A.S., Ellithy A.S.; "Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution"; (2009), vol. 51, pp. 868–875
- [Ghomari F. et al, 2007] Ghomari F., Bendiouis A.; "Science Des Matériaux De Construction (Travaux pratiques)", 2007-2008; Université Aboubekr Belkaid ; p 9.
- [Hackerman N. et al; 1954] Hackerman N., Makrides A.C., A.C. "Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals", *Eng. Chem.*(1954), 46 3 523-527 (1954) [doi.org/10.1021/ie50531a038](https://doi.org/10.1021/ie50531a038).
- [Hamdaoui O. et al, 2000] Hamdaoui O., Ouchefoun M., Zerdaoui M, "Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par le Kemazur 1620", *Revue des sciences de l'eau*, (2000), 47-54.

- [Hazwan, 2011], Hazwan Hussin M., Jain Kassim M., Electrochemical, Thermodynamic and Adsorption Studies of (+)-Catechin Hydrate as Natural Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1 M HCl, *International Journal of Electrochemistry Science.*, 6 (2011) 1396 - 1414
- [Heitz E.; 1975] Heitz E., "Theoretical Basis for the Determination of Corrosion Rates from Polarisation Resistance", Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on 'Physicochemical Testing Methods of Corrosion – Fundamentals and Application', 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [Hernandez S. et al, 1998] Hernandez S., Vera J. R., "A statistical approach for studying CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of carbon steel, using electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion* 98, San Diego Ca, 23, (1998)
- [Jinyun Z. et al, 1996] Jinyun Z., Xu Z., Dihua W., "The synergistic effect of quaternary ammonium cations on the corrosion inhibition of Fe by inorganic anions". *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, (1996). 1(2), 239–243. doi:10.1007/bf02901236
- [Jonathan MAI-NHU, 2015] Jonathan MAI-NHU, "Corrosion des armatures : intérêt des inhibiteurs de corrosion et méthodologies pour le suivi durant la vie de l'ouvrage", *Cerib. développement durable*.(2015), JMN/JRO DU005.
- [Khenadeki A., 2013] Khenadeki A., "Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique", *Mémoire de magister en chimie*, (2013), Université de Tlemcen, Algérie.
- [Ke M. et al, 2006] Ke M., Qu Q, "Thermal Decomposition of Thiocyanate Corrosion Inhibitors: A Potential Problem for Successful Well Completions", SPE (Society of Petroleum Engineers) 98302, International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 15-17 February, Lafayette, Louisiana, USA, (2006).
- [Kouache A., 2011] Kouache A., "Ammonium quaternaire du plate format synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier", *thèse de doctorat*, (2011), Blida, Algerie.
- [Laamari R. et al, 2010] Laamari R., Benzakour J., Berekhis F., Derja F., Villemin D., "Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1M par l'acide hexa éthylène diamine tétra méthyle phosphonique", *Les Technologies de Laboratoire*, 5 (2010), 18-25.
- [lab MAT ; 2014] lab MAT, Fiche Signalétique, Thiocyanate de Potassium, Laboratoire MAT. Centre Anti-Poison pour le Québec.2014.
- [Laggoun R. et al, 2016] Laggoun R., Hamdi A., Ferhat M.; « Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par quelques molécules à base d'amine dans un milieu acide », Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution. ICEMAEP2016, October 30-31, (2016), Constantine, Algeria.
- [Landot D., 1997] Landot D., "Corrosion et chimie de surfaces des métaux", *Presses polytechniques*, France, (1997).

- [Lebrini M., 2005] Lebrini M., "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", thèse de doctorat, (2005), Lille, France.
- [Li P. et al, 1997] Li P., Lin J.Y., Tan K.L., Lee J.Y., "Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine", *Electrochim. Acta*, 42 (1997), pp 605-615.
- [LIU T. et al, 1998] Liu T., Weyer R.W., "Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures", *Cement and Concrete Research*, (1998), Vol. 28, pp 365-379
- [Locquet S.; 2002] Locquet S., Lagrenée M., Bonnans J., Bentiss F., "Observing a frozen ferromagnetic moment at the ferromagnet/antiferromagnet interface of an exchange bias system", *Patent Wo*, 10179 (2002).
- [Lu Z. L. et al, 2008] Lu Z. L., Qiu Y. B., Guo X. P., "Effect of pH Value on the Adsorption Behavior and Inhibition Mechanism of Dodecylamine on Carbon Steel", *Acta Phys. Chim. Sin.*, 24, (2008) 243-249.
- [McCafferty E.; 1979] McCafferty E., "Corrosion Control by Coatings", H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [Migahed M.A. et al, 2008] Migahed M.A., Nassar I F., "Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells", *Electrochim. Vol. 53.* (2008).
- [Monica Corrales-Luna et al, 2019] Monica C.-Luna, Tu Le M., Mario R. R., Manuel P. P., Elsa M. A. ; "1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media", *Corrosion Science.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.041>.
- [Momeni M. et al, 2010] Momeni M., Moayed M. H., Davoodi, A., "Tuning DOS measuring parameters based on double-loop EPR in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing KSCN by Taguchi method", *Corrosion Science*, (2010). 52(8), 2653-2660. doi:10.1016/j.corsci.2010.04.015
- [Montella C. et al, 2000] Montella C., Diard J P., Le Gorrec B., "Etude de la cinétique électrochimique, Extrait d'exercices de cinétique électrochimique, première partie : Régime stationnaire", Edition Hermann, Grenoble, France.(2000).
- [Obi-Egbedi N., 2010] Obi-Egbedi N. O., Obot I. B., Eseola A. O., "Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of 2-(6-methylpyridin-2-yl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulphuric acid", *Arabian Journal of Chemistry. Directory of Open Access Journals*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025.
- [Olav Gartland P., 1998] Olav Gartland P., « Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines », *Corr Ocean USA*, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [Nahali H., 2013] Nahali H., "Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion", thèse de doctorat, (2013), Lyon, France.

- [Nagasawa H. et al, 1980] Nagasawa H., Reiko Y., Nakajima Y., Namiki H., Kikuyama S. and Shiota K., "Inhibitory Effects of Potassium Thiocyanate on Normal and Neoplastic Mammary Development in Female Mice", , *Europ. J. Cancer*, (1980), Vol. 16, pp. 473-480
- [Nathan C.C.; 1973] Nathan C.C., "Corrosion Inhibitors", NACE, Houston, (1973).
- [Nebbar M., 2010] Nebbar M., "Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion", mémoire de Magistère, Biskra, Algérie, (2010).
- [Nedal M., 2009] Nedal M., Comparative study of the corrosion behaviour of conventional carbon steel and corrosion resistant reinforcing bars, Master en sciences, (2009), Université de Saskatchewan, Canada.
- [Noriyuki Ohno et al, 1994] Noriyuki Ohno, Hiroshinishihara, Kunitsugu Yamaki ; "Electrochemical spectroscopic studies on inhibition mechanism of Benzylthiocyanate for iron corrosion in 1 M Perchloric and Hydrochloric acid solutions"; *Corrosion Science*, (1994), Vol. 36, No. 4, pp. 583-59, 0010-938X(93)E0015-J.
- [parexgroupe, 2016] parexgroupe, "Inhibiteurs-PAREXLANKO: Les inhibiteurs de corrosion". PAREXLANKO.lesrres. (2016).
- [Peter A. Doty et al, 1986] Peter A. Doty; William A. Larson, "Corrosion inhibitor for brines", The Dow Chemical Company, Midland, Mich, (1986).
- [Petrus Christiaan P., 2012] Petrus Christiaan Pistorius, "Accelerated corrosion of stainless steel in thiocyanate containing solutions, rapport technique final", DOE Award number DESC0005429, Recipient: Carnegie Mellon University, (2012).
- [Raja P.B.; 2008] Raja P.B, Sethuraman M.G., "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media", a review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113-116.
- [Rill C. et al, 2009] Rill C., Kolar Z.I., Kickelbick G., Wolterbeek H.T., Peters J.A., "Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [160Tb]Terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED", *Langmuir*, 25(4), 2294-2301 (2009).
- [Rozenfeld I.L., 1981] Rozenfeld I.L., "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill, (1981).
- [Safaa El-din H. Etaiw et al, 2017] Safaa El-din H. Etaiw, Mohamed M. El-bendary, Abd El-Aziz S. Fouda, Manal M. Maher ; "A New Metal-Organic Framework Based on Cadmium Thiocyanate and 6-Methylequinoline as Corrosion Inhibitor for Copper in 1 M HCl Solution"; *Physicochemical Problems of Materials Protection; Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, (2017), Vol. 53, No. 5, pp. 937-949.
- [Sathianandhan B et al, 1970] Sathianandhan B., Ralahrishnan K., Subramyan N., "Triazoles As Inhibitors of Corrosion of Mild Steel In Acids" , *Br. Corros. J.* 5(1970) 270.
- [Schaschl E; 1973] Schaschl E., "NACE Corrosion Inhibitors", USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [Sebouai O. et al, 2017] Sebouai O., Benmasmoudi S., « Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de



- masse: influence de la température », Mémoire de Master en Génie civil, Université Abou bekrbelkaid - Tlemcen, (2017).
- [Sahin M. et al, 2002] Sahin M., Bilgic S., Yılmaz H., "The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums", *Applied Surface Science* 195, (2002).
- [Sail L., 2013] Sail L., Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé, thèse de doctorat, (2013), Tlemcen, Algérie
- [Sail L., 2014] Sail L., « La corrosion des armatures dans le béton », Présentation Evarech, Université de Tlemcen, (2014).
- [Soylev T.A. et al, 2008] Soylev T.A., Richardson M.G., "Corrosion inhibitors for steel in concrete. State-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, 22 (2008), 609-622.
- [Thomas J.G.N., 1980] Thomas J.G.N., "A model of crack electrochemistry for steels in the active state based on mass transport by diffusion and ion migration, by A Turnbull( Book )", 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [Touhami F. et al, 2000] Touhami F., Aouniti A., Abed Y., Hammouti B., Kertit S., Ramdani A., «Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives», *Corrosion Science* 42, (2000), 929-940.
- [Trabanelli G.; 1987] Trabanelli G., "Corrosion Mechanisms", F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [Trabanelli G. et al; 1968] Trabanelli G., Zucchi F., Gullini G., Carassiti V., "Werkstoffe und Korrosion", (1968) 407.
- [Tsung-Feng et al, 2003] Tsung-Feng, Wu&Wen-Ta Tsai.; "Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution. *Corrosion Science* (2003), , vol. 45, pp. 267-280. doi:10.1016.
- [Uhlig H., 1970] Uhlig H., « corrosion et protection », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87- 240.
- [Van Mier J.G.M, 1997] Van Mier J. G. M., "Fracture Processes of Concrete - Assessment of Material Parameters for Fracture Models", pp. 448, Boca Raton, USA, (1997).
- [Weiming WU. et al, 2013] Weiming WU., Ding LI., Haiyan DU., "The effect of corrosion inhibitor in hydrofluoric acid medium", *Advanced Materials Research*, (2013). Vol 750-752 pp 2258-2262.
- [Wu, T.-F et al, 2003] Wu, T.-F., Tsai, W.-T., "Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution". *Corrosion Science*(2003). , 45(2), 267-280. doi:10.1016/s0010-938x(02)00100-2
- [Zarrouki M., 1990] Zarrouki, M., "Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate charbon actif", Saint-Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1990).
- [Zucchi F. et al; 1968] Zucchi F., Trabanelli G., Gullini G., "Werkstoffe und corrosion", *Electrochimica Metallorm*, , 3, 407 (1968) 407.

## Les Normes

**[Iso, 86] ISO** (standard), 8044 : définition des termes relatifs à la corrosion (1986).

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

**ASTM G 109** : Méthode d'essai standard pour la détermination des effets des adjuvants chimiques sur la corrosion des armatures dans le béton exposé à des environnements de chlorures (2000).

**ASTM G 1-03** : Méthode normalisée de préparation, de nettoyage, et d'enlèvement des produits de corrosion (2005).

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

**[NFP, 81] NF P 18-404**, Bétons, essais d'étude, de convenance et de contrôle de confection et conservation des éprouvettes, Editée par AFNOR, 1981, p. 4.

**NF EN 206/CN (2014)** : Béton - Spécification, performance, production et conformité - Complément national à la norme NF EN 206 ; Décembre, 145P.



# Annexes

# Annexe 1 :

## Fiche Technique : Identification de la thiocyanate de potassium dans LABCHEM



### Potassium Thiocyanate

#### Safety Data Sheet

according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

Date of issue: 06/13/2014

Revision date: 02/14/2018

Supersedes: 02/14/2018

Version: 1.1

#### SECTION 1: Identification

##### 1.1. Identification

Product form	: Substance
Substance name	: Potassium Thiocyanate
CAS-No.	: 333-20-0
Product code	: LC20120
Formula	: KSCN

##### 1.2. Recommended use and restrictions on use

Use of the substance/mixture	: For laboratory and manufacturing use only.
Recommended use	: Laboratory chemicals
Restrictions on use	: Not for food, drug or household use

##### 1.3. Supplier

LabChem Inc  
 Jackson's Pointe Commerce Park Building 1000, 1010 Jackson's Pointe Court  
 Zellenople, PA 16063 - USA  
 T 412-826-5230 - F 724-473-0647  
[info@labchem.com](mailto:info@labchem.com) - [www.labchem.com](http://www.labchem.com)

##### 1.4. Emergency telephone number

Emergency number : CHEMTREC: 1-800-424-9300 or 011-703-527-3887

#### SECTION 2: Hazard(s) identification

##### 2.1. Classification of the substance or mixture

###### GHS-US classification

Acute toxicity (oral) Category 4	H302	Harmful if swallowed
Skin corrosion/irritation Category 2	H315	Causes skin irritation
Serious eye damage/eye irritation Category 2A	H319	Causes serious eye irritation
Hazardous to the aquatic environment - Acute Hazard Category 3	H402	Harmful to aquatic life

Full text of H statements : see section 16

##### 2.2. GHS Label elements, including precautionary statements

###### GHS-US labeling

Hazard pictograms (GHS-US) :



GHS07

Signal word (GHS-US) :

Warning

Hazard statements (GHS-US) :

H302 - Harmful if swallowed  
 H315 - Causes skin irritation  
 H319 - Causes serious eye irritation  
 H402 - Harmful to aquatic life

Precautionary statements (GHS-US) :

P264 - Wash exposed skin thoroughly after handling.  
 P270 - Do not eat, drink or smoke when using this product.  
 P273 - Avoid release to the environment.  
 P280 - Wear protective gloves, eye protection.  
 P301+P312 - IF SWALLOWED: Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell.  
 P302+P352 - IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water.  
 P305+P351+P338 - If in eyes: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing  
 P330 - If swallowed, rinse mouth  
 P332+P313 - If skin irritation occurs: Get medical advice/attention.

## Annexe 2 :

# Facture pro-forma du thiocyanate de potassium

**PROCHIMA-SIGMA**  
*Au service de la Science, la Santé et l'Industrie*

N° 12, Rue SELKA BENALI, Tlemcen  
 Tel: 043 43 47 68  
 Fax: 043 43 47 69  
 Mail: contact@prochima-sigma.com  
 www.prochima-sigma.com

Tlemcen le, 02/06/19

### Facture Proforma n° 22321

Doit: université Tlemcen Labo EOLE

Adresse:

RC  
 AI  
 NIF  
 NIS



Afin de confirmer la prise en compte de votre bon de commande, veuillez réclamer votre Accusé de Commande

Référence	Désignation	Disponibilité	Unité	Qté	Px unitaire	Montant HT
60520-1KG	POTASSIUM THIOCYANATE	DIS	1KG	1,00	20 070,00	20 070,00

Total HT	TVA 19%	Total TTC
20 070,00	3 813,30	23 883,30

Arretée la présente facture à la somme de :

*Vingt trois mille huit cent quatre-vingt trois Dinars, trente Centimes*

Conditions de paiement : 30 jours date de facture  
 Validité de l'offre : 45 jours. Délais de livraison : 4 à 6 mois après réception de votre acompte  
 Dans certains cas exceptionnels, des produits proposés dans nos proformas peuvent faire l'objet d'interdiction d'importation et ne peuvent pas être pris en charge lors de la commande  
 Remarque:  
 Certains produits SIAL contiennent des certificats d'analyse indiquant l'une des informations suivantes:  
 - Date de péremption, qui indique la date d'expiration du produit.  
 - "Release date", qui indique la date à laquelle le produit a été libéré par le service qualité de SIAL.  
 Dans ce cas le produit est valide 5 ans après cette date conformément au système qualité de SIAL.  
 -Date de retest: date à laquelle un nouveau bulletin d'analyse sera édité par SIAL pour indiquer la nouvelle durée de vie du produit.

Obligatoirement joindre la présente proforma à votre bon de commande ou alors indiquer le numéro de proforma sur votre bon de commande.

Page 1