

الجمهورية
الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم
العلمي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université AboubakrBelkaïd- Tlemcen-

Faculté de TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

En : Génie Civil

Spécialité : Structures

Par : KLOUCHE ChahinezHouria & GAOUAR Hanane Yasmina

SUJET

EFFETS DES INHIBITEURS TYPE CARBOXYLATE SUR
LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DES ACIERS NOYES DANS LES
MILIEUX SIMULANT LES MATERIAUX CIMENTAIRES.

Soutenu publiquement 23/09/2020, devant le jury composé de :

Mr BOUKLI HACENE S. M. A	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
Mr GHOMARI F.	Professeur	Univ. Tlemcen	Examinateur
Mr BEZZAR A.	Professeur	Univ. Tlemcen	Encadrant
Dr SAIL L.	Maitre de conférences A	Univ. Tlemcen	Encadrante

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

Notre grand estime et gratitude à notre créateur Dieu « ALLAH » qui nous a maintenu en bonne santé pour mener à bien notre travail cette année et de nous avoir clarifié et orienté dans la bonne voie, celle de la science qui nous mène à la recherche, la découverte et la progression avec volonté, enthousiasme et motivation.

Ce mémoire est le fruit de cinq années d'efforts continus et d'assiduité. Nous nous sentons redevable de respect et de reconnaissance à Monsieur l'encadrant : le Professeur BEZZAR de nous avoir accueilli dans son équipe et de nous avoir donné le privilège de vivre une expérience très enrichissante à la fin de notre cursus tout en y contribuant par sa disponibilité, sa réflexion, ses idées créatives et son bon sens.

Nos sincères remerciements vont aussi au Docteur SAIL pour nous avoir dirigé et assuré le bon déroulement de notre mémoire et Madame BRIXI de nous avoir assisté pendant les essais au laboratoire.

On adresse notre grand respect à Monsieur le Professeur BOUKLI et Monsieur le Professeur GHOMARI qui nous ont fait l'honneur par leur présence en tant que membres du jury dans notre soutenance.

DEDICACES

On dédie ce travail à nos chers parents qui nous ont procuré leur soutien moral, et bénédictions .Que Dieu leur donne une bonne santé et une longue vie.

A nos chers frères et chères sœurs, pour leurs appuis, aides et leurs encouragements.

A toutes nos familles, de nous avoir accompagné tout au long de ce parcours rempli d'événements émouvants et stressants durant cette pandémie du covid-19.

A tous les enseignants du département de génie civil qui ont contribué à notre formation.

Enfin à nos amis qui ont toujours été là pour nous, et avec lesquels nous avons partagé des moments de peine, de joie et de bonheur.

A tous ces intervenants, nous présentons nos remerciements, notre respect et notre gratitude.

RESUME

Afin de limiter la dégradation des ouvrages par corrosion de leurs aciers dans les milieux marins et augmenter leurs durées de vie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion reste un moyen qui leur procure une bonne protection.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés inhibitrices de l'EDTA, produit de la famille des carboxylates, contre la corrosion d'un acier dans une solution simulant les pores du béton contaminé à 3% de NaCl . Les méthodes électrochimiques utilisées pour évaluer cette corrosion sont le potentiel à circuit ouvert (OCP) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Les résultats montrent une efficacité inhibitrice de (EDTA) de 89% lorsque la concentration est de 0,2M .Le modèle de Temkin restel'isotherme d'adsorption le plus appropriée qui simule l'adsorption des molécules inhibitrices de l'EDTA sur la surface de l'acier.

Mots clés : acier, corrosion, EDTA, efficacité, inhibiteur, méthodes électrochimiques.

ملخص

من أجل الحد من تدهور المنشآت المتواجدة في البيئ البحرية بسبب تآكل الفولاذ الذي بداخلها ولزيادة عمرها، يظل استخدام مثبطات التآكل وسيلة توفر حماية جيدة.

درسنا في هذا البحث الخصائص المثبطة للتآكل وركزنا على منتج من عائلة الكربوكسيل ضد تآكل الفولاذ في محلول يحاكي مسام الخرسانة الملوثة بـ 3% من كلوريد الصوديوم. الطرق الكهروكيميائية المستخدمة لتقييم هذا التآكل هي جهد الدائرة المفتوح والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية.

أظهرت النتائج أن الفعالية المثبطة بلغت نسبة 89% عند التركيز 0,2 مول.

و ان نموذج Temkin هو الأنسب الذي يحاكي امتزاز الجزيئات المثبطة لـ EDTA على سطح الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ، التآكل، المثبط، الطرق الكهروكيميائية، الفعالية،

.EDTA

ABSTRACT

In order to limit the degradation of structures by corrosion of their steels in marine environments and to increase their durability, the use of corrosion inhibitors remains as a means that provides good protection.

In this main work we have studied the inhibiting properties of EDTA, a carboxylate family product, against corrosion of steel in solution simulating the pores of concrete contaminated with 3% of NaCl. The electrochemical methods used to evaluate this corrosion are open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show an inhibitory efficiency of (EDTA) of 89% when the concentration is 0.2M. Temkin's model remains the most suitable adsorption isotherm that simulates the adsorption of inhibitory molecules of EDTA on the steel surface

Key words: steel, corrosion, inhibitor, efficiency, EDTA, electrochemical methods.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

- Figure 1.1** : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures (Mai-Nhu, 2015) 4
- Figure 1.2** : Classification des inhibiteurs de corrosion (Bouali., 2018)..... 6
- Figure 1.3** : Les courbes de polarisation (Droites de Tafel) (Hassoune, 2018) 7
- Figure 1.4** : Courbe de polarisation évaluant la résistance de polarisation linéaire (Hassoune, 2018)..... 7
- Figure 1.5** : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques (Bommersbach, 2005)..... 9
- Figure 1.6**: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (Bommersbach, 2005) 9
- Figure 1.7** : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface (Bommersbach, 2005) 10
- Figure 1.8** : Circuit électrique proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface (Bommersbach, 2005) 10

CHAPITRE 2

- Figure 2.1**: Temps nécessaire à l'initiation de la corrosion (heures) dans une solution simulant le béton avec 0.1 M NaCl et concentrations croissantes en inhibiteurs. (Diamanti, et al., 2015)..... 15
- Figure 2.2** : Diagrammes des densités de courant obtenus avec (LPR) pour les deux inhibiteurs étudiés DMEA et C12 (Zhiyong, et al., 2015) 16
- Figure 2.3**: Diagrammes Nyquist obtenus par (EIS) pour les deux inhibiteurs étudiés DMEA et C12 (Zhiyong, et al., 2015) 17
- Figure 2.4** : Variation du potentiel du circuit ouvert (OCP) en absence et en présence de différentes concentrations de NaCl et de l'inhibiteur (ACR20) (Fazayel, et al., 2018) 18
- Figure 2.5**: Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la SSPB + l'inhibiteur (ACR20) (a) 0,3M NaCl (b) 0,6M NaCl(Fazayel, et al., 2018) 20

Figure 2.6 : Variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) dans une solution de mer rouge en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (Na-EDTA) (Azooz, et al., 2019)..... 22

Figure 2.7 : Les trois possibilités de complexes formés entre —COO^- et les métaux (Nakamoto, 1986) cité par (Almobarak, et al., 2014) 25

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Barre d'acier de type (XC38) 33

Figure 3.2 : Dispositif de mesures électrochimiques avec une cellule électrochimique..... 35

Figure 3.3 : Schéma représentatif d'une cellule électrochimique..... 35

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Courbe du potentiel à circuit ouvert obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentrations de l'EDTA..... 41

Figure 4.2 : Spectre d'impédance électrochimique obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentration de l'EDTA 42

Figure 4.3 : Circuit électrique équivalent a) en absence, b) en présence de l'inhibiteur (EDTA)42

Figure 4.4 : Isotherme d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Langmuir 45

Figure 4.5 : Isotherme d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Temkin 46

Figure 4.6 : Isotherme d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Freundlich..... 47

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : Les méthodes de protection contre la corrosion.....	5
--	---

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Efficacité inhibitrice en fonction de différents types d'acides obtenus par polarisation potentiodynamique (Almobarak, et al., 2014)	14
---	----

Tableau 2.2 : Potentiel de circuit ouvert (OCP) en (mV) ECS, dans (SSPB) + 0,1 M des différents inhibiteurs avant l'addition de NaCl, immédiatement après son addition et à différentes échéances après son ajout (Diamanti, et al., 2015)	14
---	----

Tableau 2.3 : Résultats de l'efficacité inhibitrice (Al-Sodani, et al., 2017)	18
--	----

Tableau 2.4 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation potentiodynamique dans une (SSPB) avec deux concentrations de NaCl 0,3 et 0,6M et différentes concentrations de (ACR20) (Fazayel, et al., 2018)	19
---	----

Tableau 2.5 : Paramètres électrochimiques obtenus par ajustement des données (EIS) à différentes concentrations NaCl et d'inhibiteur (ACR20) (Fazayel, et al., 2018).....	21
--	----

Tableau 2.6 : Polarisation linéaire (LPR) et efficacité inhibitrice d'un acier au carbone après 2 h d'immersion dans 0.05 M NaCl avec et sans inhibiteur hydrotalcite à 3g/l (Duong, et al., 2018).....	21
--	----

Tableau 2.7 : l'effet de la concentration Na-EDTA sur l'efficacité inhibitrice dans une solution provenant de la mer rouge (Azooz, et al., 2019)	21
---	----

Tableau 2.8 : Synthèse des différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate (Composition de la SSPB, concentration de NaCl, nature, concentration en inhibiteur).....	23
--	----

Tableau 2.9 : Synthèse des différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant le Potentiel à circuit ouvert (OCP)vs ECS (mV).....	26
--	----

Tableau 2.10 : Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la polarisation potentiodynamique.....	27
---	----

Tableau 2.11 : Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	28
--	----

Tableau 2.12 : Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la polarisation linéaire (LPR)..... 29

Tableau 2.13: Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant l'efficacité inhibitrice 29

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Composition minérale de l'acier étudié (Sail, 2013)..... 33

Tableau 3.2 : Solution simulant les pores du béton-milieu d'étude (Sail, 2013)et (Hassoune, 2018)..... 34

Tableau 3.3 : Récapitulatif des concentrations utilisées 34

CHAPITRE 4

Tableau 4.1: Paramètres d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec différentes concentrations en EDTA 43

Tableau 4.2 : Résultats des paramètres de Langmuir d'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l'EDTA 44

Tableau 4.3 : les résultats des paramètres de Temkind'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l'EDTA 45

Tableau 4.4 : les résultats des paramètres de Freundlich d'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l'EDTA 46

Tableau 4.5 : Paramètres d'adsorption du «EDTA » extraits par les différents modèles 47

TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Dédicaces.....	ii
Résumé.....	iii
ملخص.....	iv
Abstract	v
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	viii
Table des matieres	x
Liste des SYMBOLES.....	xiii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion.....	2
1.1 Introduction :.....	3
1.2 Définition de la corrosion :.....	3
1.3 Moyens de protection contre la corrosion des armatures :	4
1.4 Inhibiteurs de corrosion :	5
1.5 Techniques électrochimiques :.....	6
1.5.1 Polarisation potentiodynamique :.....	6
1.5.2 La résistance de polarisation linéaire (LPR) :	7
1.5.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP) :.....	8
1.5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :.....	8
1.5 Conclusion :.....	11

Chapitre 2 : SYNTHESE des travaux utilisant des inhibiteurs à base de carboxylate dans les milieux marins.	12
2.1 Introduction.....	13
2.2 travaux utilisant des inhibiteurs à base de carboxylate dans les milieux marins :	13
2.3 Synthèse des différents travaux :	23
2.3.1. Milieux d'études et inhibiteurs utilisés	23
2.3.2. Potentiel à circuit ouvert (OCP)	25
2.3.3. Polarisation Potentio-dynamique :	26
2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	28
2.3.5. Polarisation linéaire.....	28
2.3.6. Efficacité inhibitrice.....	29
2.4 Conclusion :.....	31
Chapitre 3 : Matériaux et méthodes.....	32
3.1 Introduction.....	33
3.2 Matériaux.....	33
3.2.1 Acier.....	33
3.2.2 Milieu d'étude (SSPB) :.....	34
3.2.3 Ethylène-diamine-tétra-acétique(EDTA).....	34
3.3 Mesures électrochimiques	35
3.4 Protocole d'essai.....	36
3.4.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	36
3.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	36
3.5 Isotherme d'adsorption	36
3.5.1 Isotherme de Langmuir :	36
3.5.2 Isotherme de Temkin :.....	37

3.5.3 Isotherme de Freundlich :	37
3.6 Paramètres thermodynamiques (K_{ads} et ΔG)	38
3.7 Conclusion	38
Chapitre 4 : Résultats et interprétations	39
4.1 Introduction :	40
4.2 interprétation des résultats	40
4.2.1 Courbe de potentiel à circuit ouvert (OCP)	40
4.2.2 Courbe de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	40
4.3 Isothermes d'adsorption	44
4.3.1 Isotherme de Langmuir.	44
4.3.2 Isotherme de Temkin :	45
4.3.3 Isotherme de Freundlich :	46
4.4 Paramètres thermodynamiques (K_{ads} et ΔG)	47
4.5 Conclusion :	48
Conclusion générale	49
Bibliographie	50

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification
EDTA	L'éthylène diamine tétra-acétique
V_{cor}	vitesse de corrosion
I_{corr}	densité de courant de corrosion
R_p	résistance de polarisation
D	densité
T	Température
EI (%)	L'efficacité inhibitrice
C_{inh}	concentration de l'inhibiteur
θ	taux de recouvrement de l'inhibiteur
K, K_{ads}	constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur
a	coefficient d'interaction
n	intensité d'adsorption
ΔG	l'enthalpie libre standard
ΔH	l'enthalpie d'activation
ΔS	l'entropie d'activation
R_s	Résistance de l'électrolyte (de solution)
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
Q_{dl}	Capacité de la double couche
R_f	Résistance électrique du transfert ionique
Q_f	Capacité du film
R	constante des gaz
R^2	coefficient de régression

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion des armatures en acier par les chlorures est l'une des pathologies affectant la durabilité des structures en béton armé. Les chlorures solubles présents dans l'eau de mer, les eaux souterraines, les sels de déverglaçage causent la dégradation des armatures en acier.

Avant l'arrivée des chlorures, l'acier reste protégé par sa passivation due à un pH basique du béton, le taux de corrosion dans cette étape est considéré comme négligeable. Lorsque l'interface acier/béton devient riche en ions chlorures, l'alcalinité du béton entourant l'acier est réduite et par conséquent la passivation de l'acier est détruite ce qui entraîne une accélération de la corrosion et l'éclatement à terme de l'enrobage du béton.

Pour protéger les armatures en béton contre la corrosion, plusieurs solutions peuvent être utilisées: la protection par revêtements, protection électrochimique ou l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui restent le mode de protection le plus utilisé car son usage est simple et aussi ce mode offre un bon moyen de protection.

Selon (Roberge, 2008) le coût total de la corrosion aux états unis en 2001 avoisinait 138 milliards de dollars par an, dont 16,1 % soit 23 Milliards de dollars relatifs à la corrosion dans le domaine du Génie civil.

Pouvons-nous réduire la corrosion des structures en béton armé soumis aux milieux marins ? Les inhibiteurs organiques et spécialement ceux de la famille des carboxylates peuvent-ils limiter la corrosion des aciers soumis aux chlorures ? Comment se fixent ces produits sur la surface des aciers ?

L'objectif de ce travail est d'étudier par des méthodes électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique, potentiel à circuit ouvert) l'effet d'un inhibiteur organique type carboxylate dans une solution simulant les pores du béton (SSPB) contenant une concentration de 3 % NaCl, concentration équivalente à celle de la mer méditerranée. Notre document est organisé en quatre chapitres.

Le chapitre 1 est consacré aux généralités sur la corrosion. Il contient la définition, les moyens de protection contre la corrosion ainsi que les méthodes électrochimiques nécessaires pour sa mesure.

Une synthèse des travaux utilisant des inhibiteurs à base de carboxylates dans les milieux marins durant les dix dernières années a été effectuée dans le chapitre 2. Les différents produits ainsi que les méthodes utilisées sont décrites aussi.

Le chapitre 3 est consacré à exposer des matériaux testés et les méthodes expérimentales utilisées dans notre travail.

Le chapitre 4 regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

A la fin, une conclusion générale et des perspectives vont clore le document.

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA CORROSION

1.1 INTRODUCTION :

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin.

La corrosion est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'influence de divers facteurs environnementaux, à retourner à leur état natif: oxydes, sulfures, carbonates..., plus stables thermodynamiquement par rapport au milieu considéré. Ils subissent ainsi une détérioration de leurs propriétés chimiques et physiques. Le fer est un métal qui subit la corrosion qui se manifeste par la formation, selon le milieu, d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer appelée également « rouille ». Cette couche peut jouer, dans certains cas, le rôle d'une couche de passivation mais sera très souvent rapidement détruite sous l'influence des ions agressifs.

1.2 DEFINITION DE LA CORROSION :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal (Barbalat, 2012).

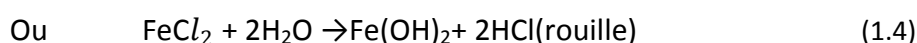
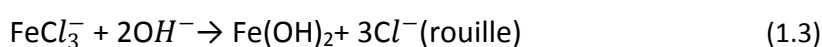
Parmi les principaux facteurs de dégradation des structures en béton armé est la pénétration des ions chlorures et cela par l'ajout au béton des granulats marins, adjuvants ou accélérateurs de prise incorporés au moment du malaxage et lorsque la concentration en ions chlorures augmente, la conductivité du béton augmente, favorisant ainsi la diffusion des ions chlorures vers l'armature, tout en détruisant le film passif formé à la surface de l'armature métallique.

Les ions Cl^- réagissent ainsi avec les ions de Fe^{2+} pour former du chlorure de fer ; celui-ci réagit avec les ions hydroxyle pour donner l'hydroxyle de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), qui s'oxyde et forme des taches de rouille observées à la surface du béton.

Lorsque la teneur en chlorure atteint ou dépasse une valeur critique ou valeur seuil, le processus de corrosion s'initie (Chakri, 2015). Et ainsi les chlorures contribuent à la dépassivation de l'acier en modifiant la composition de la couche passive selon le mécanisme suivant :



Ensuite, les ions formés consomment les hydroxydes présents, selon les réactions :



Ces réactions acidifient la solution, entraînent une diminution du pH et une régénération des ions chlorures (cf. figure 1.1) (Mai-Nhu, 2015).

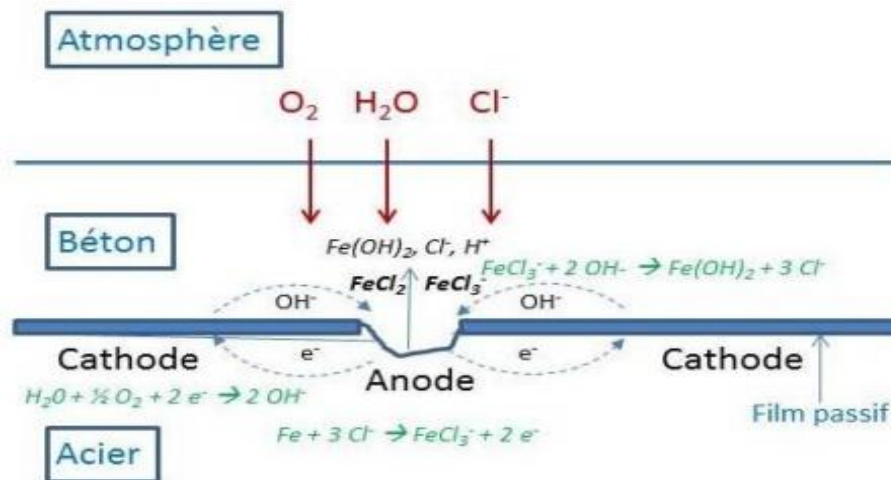


Figure 1.1 : Processus électrochimique de corrosion par les chlorures (Mai-Nhu, 2015)

1.3 MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES ARMATURES :

Afin de lutter contre la corrosion des armatures plusieurs méthodes sont utilisées, nous pouvons citer les protections électrochimiques, les revêtements à la fois métallique et non métallique et les inhibiteurs de corrosion. Le tableau 1.1 résume les principales méthodes de protection contre la corrosion.

La protection par inhibition reste la plus adaptée aux ouvrages en béton armé, il peut être ajouté au moment du malaxage sous forme d'adjuvants ou il peut être appliqué comme traitement à la surface du béton après durcissement. Ces produits peuvent présenter des avantages économiques et environnementaux.

Tableau 2.1 : Les méthodes de protection contre la corrosion

Domaine	technique	Principe
Protection Electrochimique	Anodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation
	cathodique	Abaissement du potentiel du métal sous le potentiel de protection
Revêtement	métallique	-Immersion dans un bain fondu -Electrolyse -Métallisation au pistolet -Métallisation sous vide -Dépôt en phase gazeuse
	Non métallique	C'est une protection physique (peinture, matière plastique, bitume).
Inhibiteurs	Organique	Par leur centre actif susceptible d'échange d'électron avec métal tel que le radical Carboxyle (-COOH)
	minéraux	Milieu neutre voire alcalin les produits de dissociation en solution assurent le phénomène d'inhibition (anion, cation)

1.4 INHIBITEURS DE CORROSION :

Un inhibiteur est « Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration »(Bommersbach, 2005) .

Ces produits peuvent être classés comme le montre la figure 1.2 selon leurs natures, mécanisme d'action électrochimique, et les mécanismes d'action interfaciale.

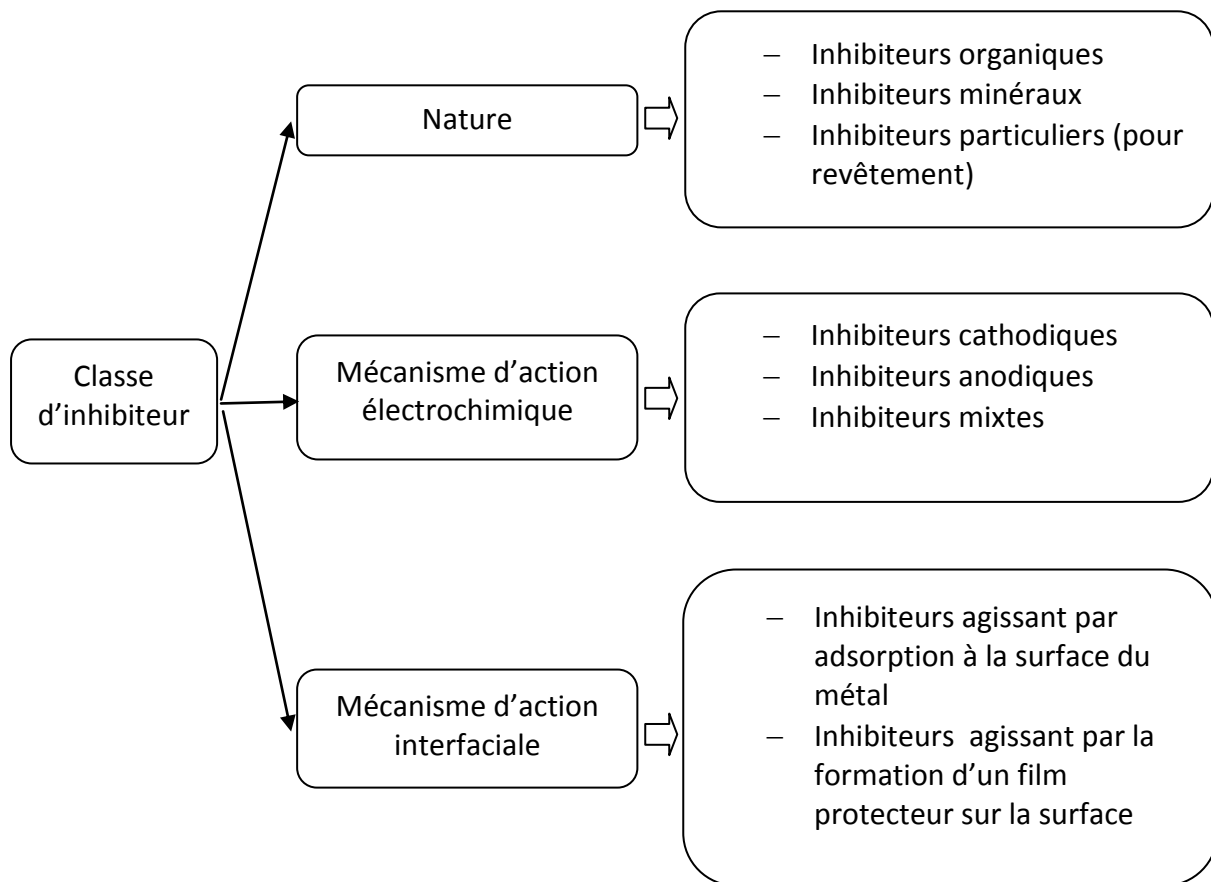


Figure1.2 :Classification des inhibiteurs de corrosion (Bouali., 2018)

1.5 TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES :

1.5.1 Polarisation potentiodynamique :

C'est une technique électrochimique à balayage potentiodynamique qui permet de caractériser, à partir d'une courbe de polarisation limitée à faible surtension anodique et cathodique, une résistance, définie comme une résistance de polarisation qui est proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Audisio, et al., 2010). L'intersection des deux droites anodique et cathodique donne la densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; (cf. figure 1.3) donc c'est une méthode qui donne des informations sur la relation anodique et cathodique et la densité du courant I_{corr} (Somers, et al., 2016)

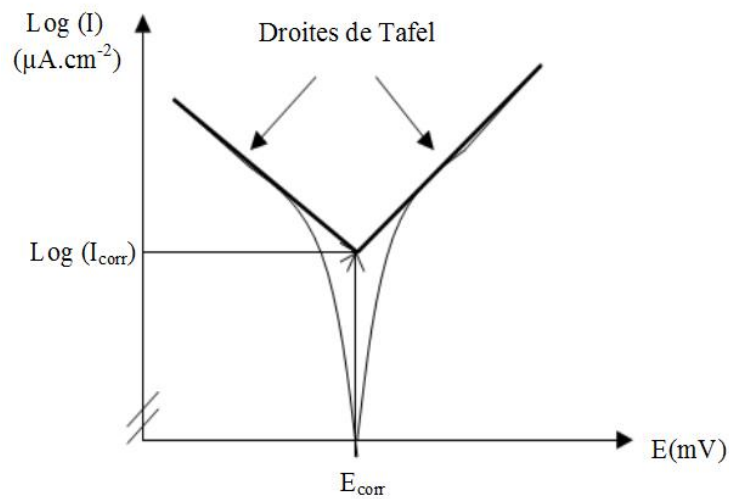


Figure 1.3: Les courbes de polarisation (Droites de Tafel)(Hassoune, 2018)

1.5.2 La résistance de polarisation linéaire (LPR) :

C'est une méthode qui nous donne une estimation rapide et correcte de la vitesse instantanée de la corrosion, elle consiste à perturber l'équilibre du potentiel dans un domaine faible compris entre 10 et 30 mV en imposant un potentiel (ΔE) et en mesurant le courant correspondant (ΔI), la pente obtenue représente la résistance de polarisation (R_p) qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} (cf. figure 1.4)(Hassoune, 2018).

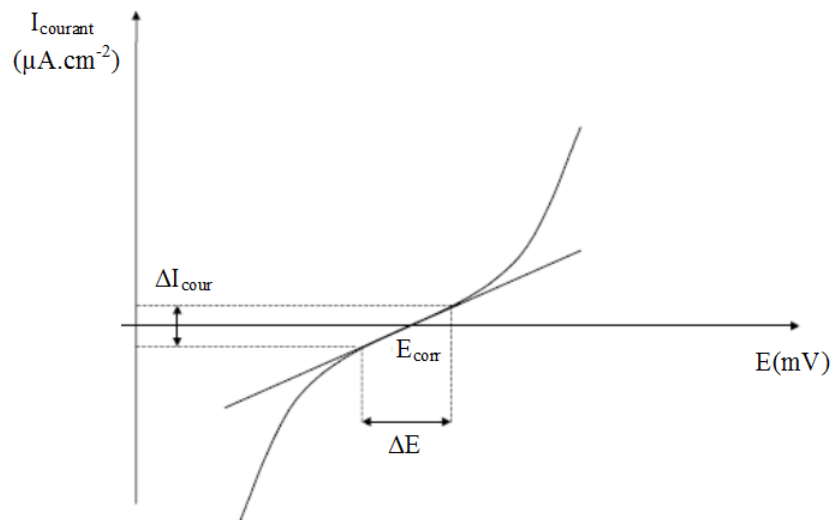


Figure 1.4 : Courbe de polarisation évaluant la résistance de polarisation linéaire (Hassoune, 2018)

1.5.3 Potentiel à circuit ouvert (OCP) :

La mesure du potentiel à circuit ouvert ou le potentiel de corrosion d'un métal corrodant permet la mesure de la différence de tension et ceci par la mise en place d'un métal immergé dans un milieu corrosif et une électrode de référence appropriée (généralement électrode au calomel saturé ECS) (Videla, 1996)

Le potentiel à circuit ouvert dépend du métal lui-même, de sa composition, de la température (Videla, 1996). C'est une grandeur qui résulte de l'équilibre entre la réaction anodique d'oxydation du fer et la réaction cathodique de réduction d'oxygène, cette technique est souvent utilisée afin de détecter les zones corrodées.

1.5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour l'étude de la corrosion des métaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur des revêtements organiques (Normand, et al., 2004). Cette technique utilise un courant alternatif d'amplitude sinusoïdale, le signal de stimulation est envoyé à la surface de l'électrode de travail pour l'exciter (Sylvain., 2017) et la réponse obtenue est de type aussi sinusoïdal qui donne des informations sur la résistance de l'électrolyte et sur les propriétés électriques du matériau. La réponse enregistrée est traduite en terme de résistance électrique et est exprimée en dissociant la composante résistive (partie réelle) et la composante capacitive (partie imaginaire); ce signal est traduit par des représentations classiques : diagrammes de Nyquist ou Bode.

Et dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir soit :

1.5.4.1 Adsorption simple :

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode (cf. figure 1.5)

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode.

Ce circuit est constitué (cf. figure 1.6) d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

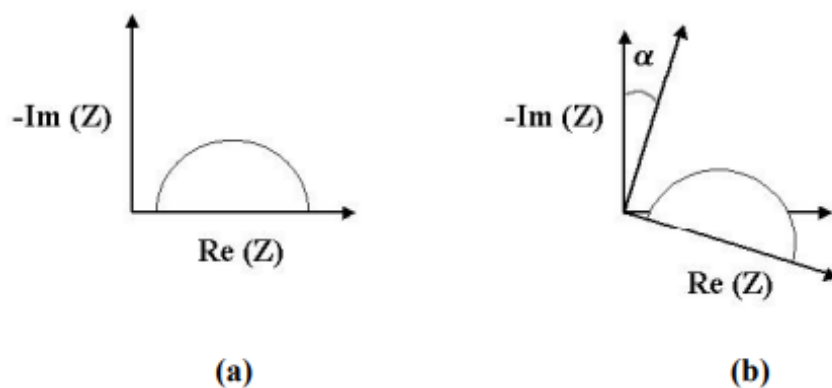


Figure 1.5 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques (Bommersbach, 2005)

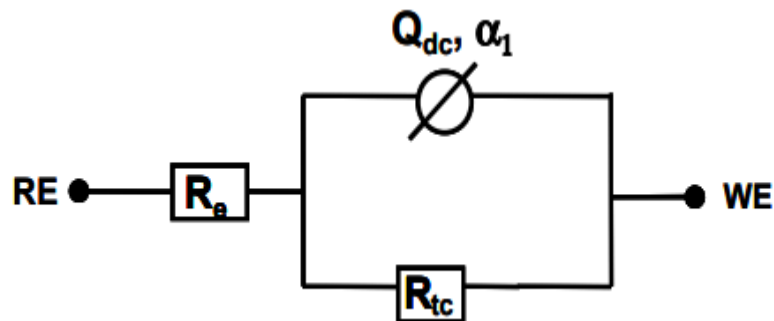


Figure 1.6: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (Bommersbach, 2005)

1.5.4.2 Formation d'un film tridimensionnel :

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (cf. figure 1.7).

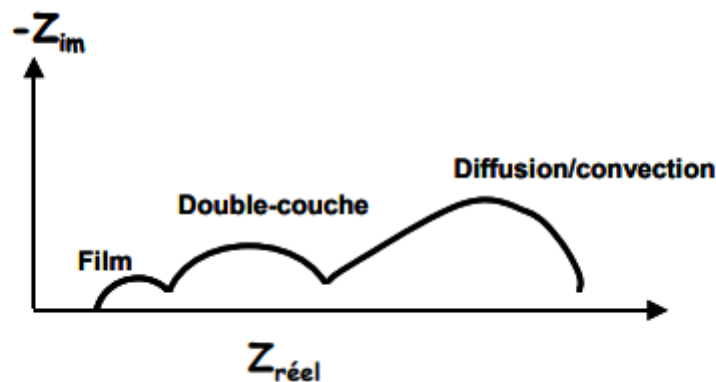


Figure 1.7 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface (Bommersbach, 2005)

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure.

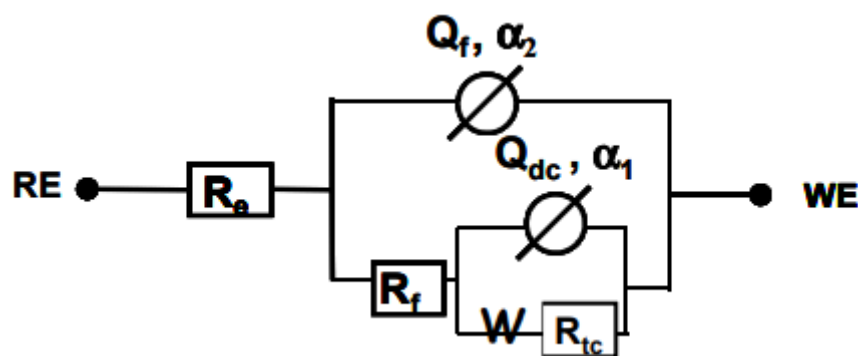


Figure 1.8 : Circuit électrique proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface (Bommersbach, 2005)

R_f représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film (Bommersbach, 2005).

Une autre utilisation fréquente de EIS consiste à évaluer la vitesse de corrosion : On extrait du diagramme de Nyquist la valeur de la résistance de transfert de charge qui est alors assimilée à la résistance de polarisation R_p ce qui permet l'estimation du courant de corrosion (Robital., 2005).

1.5 CONCLUSION :

Dans cette partie nous avons présenté des généralités sur les phénomènes de corrosion qui impactent la sécurité et la durabilité des matériaux et ouvrages en béton armé soumis aux milieux marins ; ainsi que les moyens de protection contre cette pathologie. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion reste la meilleure alternative de protection contre la corrosion. Les méthodes adaptées pour quantifier ce phénomène ont été aussi présentées. Dans le prochain chapitre nous allons présenter une synthèse des différents travaux ayant utilisés des inhibiteurs de corrosion de type carboxylate.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES TRAVAUX UTILISANT DES
INHIBITEURS À BASE DE CARBOXYLATE DANS LES
MILIEUX MARINS.

2.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux travaux effectués par divers auteurs ayant utilisés des produits à base de carboxylates comme inhibiteur de corrosion dans des milieux simulant les pores du béton. L'efficacité inhibitrice de différentes concentrations et familles de ces produits ont été étudiés par différents auteurs usant de plusieurs méthodes électrochimiques : telles que le potentiel à circuit ouvert (OCP), la polarisation potentiodynamique, la polarisation linéaire(LPR), courbe de polarisation, ou la spectroscopie d'impédance électrochimique(EIS).

2.2 TRAVAUX UTILISANT DES INHIBITEURS A BASE DE CARBOXYLATE DANS LES MILIEUX MARINS :

(Almobarak, et al., 2014) ont comparé l'efficacité inhibitrice de cinq acides carboxyliques sur des échantillons d'acier au carbone d'une surface exposée de 0,25 cm² (cf. tableau 2.1). L'étude est effectuée dans une solution simulant les pores du béton (SSPB) contenant 0,01 M de NaOH et de 0,01 M de NaCl. Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique montrent pour les cinq acides testés que la concentration 10,0×10⁻⁴ M offrait les plus faibles densités de courant et par conséquent les efficacités inhibitrices les plus élevées. La performance de ces produits est classée du plus petit au plus grand comme suit : $E_{I_{Acideoxalique}} < E_{I_{Acide\ o\text{-aminobenzoique}}} < E_{I_{Acidebenzoique}} < E_{I_{Acide\ salicylique}} < E_{I_{Acidephatalique}}$.

(Diamanti, et al., 2015) ont étudié l'effet de cinq inhibiteurs organiques, sur une barre d'acier au carbone de 10 mm diamètre et 60 mm de longueur, dans une solution simulant les pores du béton (SSPB), de pH = 13, constituée de Ca(OH)₂ à saturation, de 0,06M NaOH de 0,1M de NaCl. Les auteurs ont comparé deux inhibiteurs à base de carboxylate à savoir le benzoate de sodium (benzoate) et tartrate de sodium (tartrate) à deux amines dimethylethanolamine (DMEA) and triethylenetetramine (TETA) et un aminoacide, sodium glutamate (Glutamate).

Le tableau 2.2 montre les valeurs du potentiel à circuit ouvert (OCP), obtenues dans (SSPB) + inhibiteurs avant, pendant et après l'introduction de 0,1 M NaCl. Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode en calomel saturé (ESC), cette électrode indique un début de corrosion lorsque le potentiel est inférieur à -275 mV. Les résultats montrent que les produits à base de carboxylate offrent les meilleures performances, l'initiation à la corrosion est estimée entre 168 et 192 heures, comparativement aux autres produits testés où cette initiation est obtenue entre 48 et 72 heures de contact avec les chlorures.

Tableau 2.1: Efficacité inhibitrice en fonction de différents types d'acides obtenus par polarisation potentiodynamique (Almobarak, et al., 2014)

Substance	Concentration M	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	EI(%)
Sans inhibiteur	-	5,39	-
Acide phtalique	$1,0 \times 10^{-4}$	3,01	44,15
	$2,5 \times 10^{-4}$	2,71	49,72
	$5,0 \times 10^{-4}$	2,42	55,10
	$7,5 \times 10^{-4}$	1,91	64,56
	$10,0 \times 10^{-4}$	1,87	65,30
Acide salicylique	$1,0 \times 10^{-4}$	3,75	30,42
	$2,5 \times 10^{-4}$	2,98	44,71
	$5,0 \times 10^{-4}$	2,79	48,23
	$7,5 \times 10^{-4}$	2,48	53,98
	$10,0 \times 10^{-4}$	1,90	64,74
Acide benzoïque	$1,0 \times 10^{-4}$	4,18	22,44
	$2,5 \times 10^{-4}$	3,62	32,83
	$5,0 \times 10^{-4}$	3,12	42,11
	$7,5 \times 10^{-4}$	2,55	52,69
	$10,0 \times 10^{-4}$	2,35	56,40
Acide O-Aminobenzoïque	$1,0 \times 10^{-4}$	4,28	20,59
	$2,5 \times 10^{-4}$	4,14	23,19
	$5,0 \times 10^{-4}$	3,46	35,80
	$7,5 \times 10^{-4}$	3,23	40,07
	$10,0 \times 10^{-4}$	2,40	55,47
Acide oxalique	$1,0 \times 10^{-4}$	4,32	19,85
	$2,5 \times 10^{-4}$	4,28	20,59
	$5,0 \times 10^{-4}$	3,65	32,28
	$7,5 \times 10^{-4}$	3,35	37,84
	$10,0 \times 10^{-4}$	2,61	51,57

Tableau 2.2 : Potentiel de circuit ouvert (OCP) en (mV) ECS, dans (SSPB) + 0,1 M des différents inhibiteurs avant l'addition de NaCl, immédiatement après son addition et à différentes échéances après son ajout (Diamanti, et al., 2015)

		Eocp (mV)						
inhibiteur	Sans NaCl	0,1M NaCl						
		0h	24h	48h	72h	144h	168h	192h
Benzoate	-160	-150	-160	-150	-140	-190	-410	-390
Tatrate	-200	-205	-190	-190	-180	-185	-180	-380
DMEA	-150	-145	-195	-400	-375	-390	-400	-410
Glutamate	-210	-190	-230	-215	-390	-400	-390	-405
TETA	-180	-175	-220	-420	-405	-400	-370	-390

La figure 2.1 représente le temps nécessaire à l'initiation de la corrosion (heures) dans une solution simulant le béton contaminée à 0.1 M NaCl et différentes concentrations des inhibiteurs testés. Les produits à base de carboxylate, lorsque leurs concentrations est

entre 0.001 et 0.1 M offrent des temps d'initiation à la corrosion largement supérieurs par rapport aux autres produits testés.

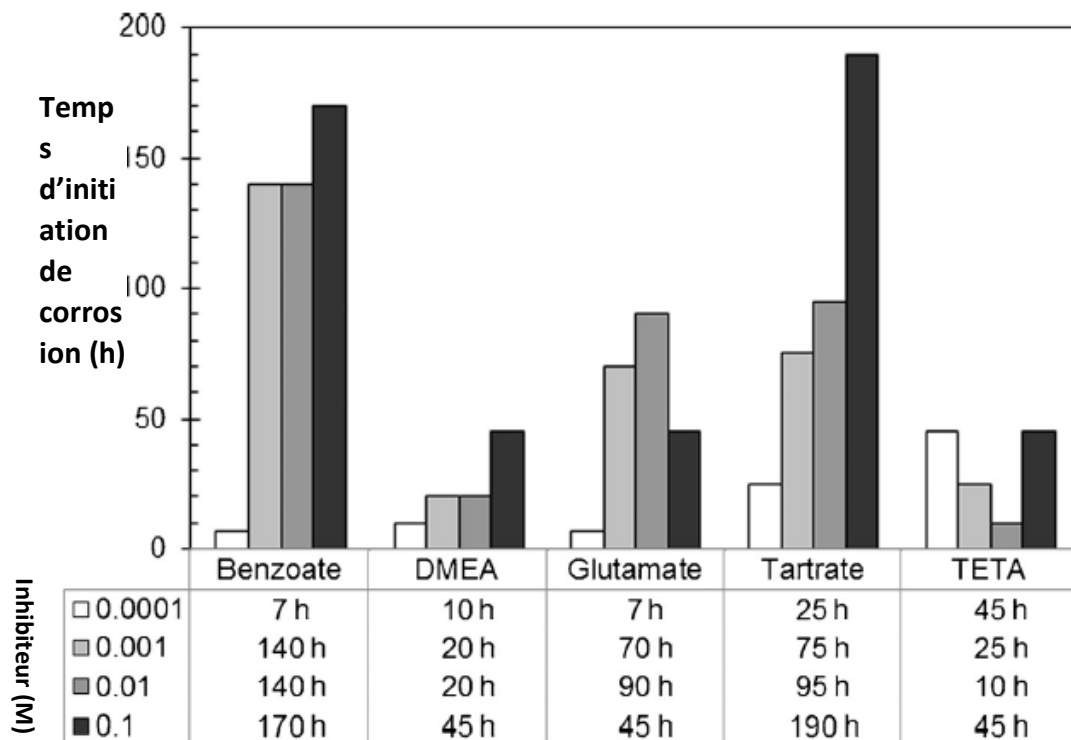


Figure 2.1: Temps nécessaire à l'initiation de la corrosion (heures) dans une solution simulant le béton avec 0.1 M NaCl et concentrations croissantes en inhibiteurs. (Diamanti, et al., 2015)

(Zhiyong, et al., 2015) ont comparé l'effet de deux inhibiteurs organiques le premier un amine diméthylethanolamine (DMEA) et le deuxième un amine-carboxylate appelé (C12) pour la prévention d'une barre en acier au carbone de 1cm^2 contre sa corrosion dans une solution simulant les pores de béton (SSPB) et contenant 1% de NaCl.

Les résultats présentés dans la figure 2.2 montrent l'évolution de la densité de courant I_{corr} obtenus par la méthode de polarisation linéaire (LPR) en fonction du temps après l'ajout du DMEA et du C12. La densité de courant au début était supérieure à $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, cette valeur désigne un risque de corrosion très élevé. L'inhibiteur C12 à base de carboxylate a réduit cette densité à une valeur proche de $0,1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ montrant ainsi une re-passivation de l'acier. En revanche, le DMEA l'a réduite seulement à une valeur proche de $2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ce qui indique un risque de corrosion élevée. (Zhiyong, et al., 2015).

La figure 2.3 présente le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les deux inhibiteurs étudiés DMEA et C12. Les deux diagrammes montrent des boucles capacitives avec des diamètres de l'arc capacitif qui augmentent progressivement avec l'augmentation du temps de contact entre les inhibiteurs et les

échantillons d'acier testés. L'amplitude de la boucle capacitive C12 à base de carboxylate à la fin de l'essai est largement supérieure à celle obtenue par le DMEA, ce qui montre un meilleur effet inhibiteur de ce produit (Zhiyong, et al., 2015).

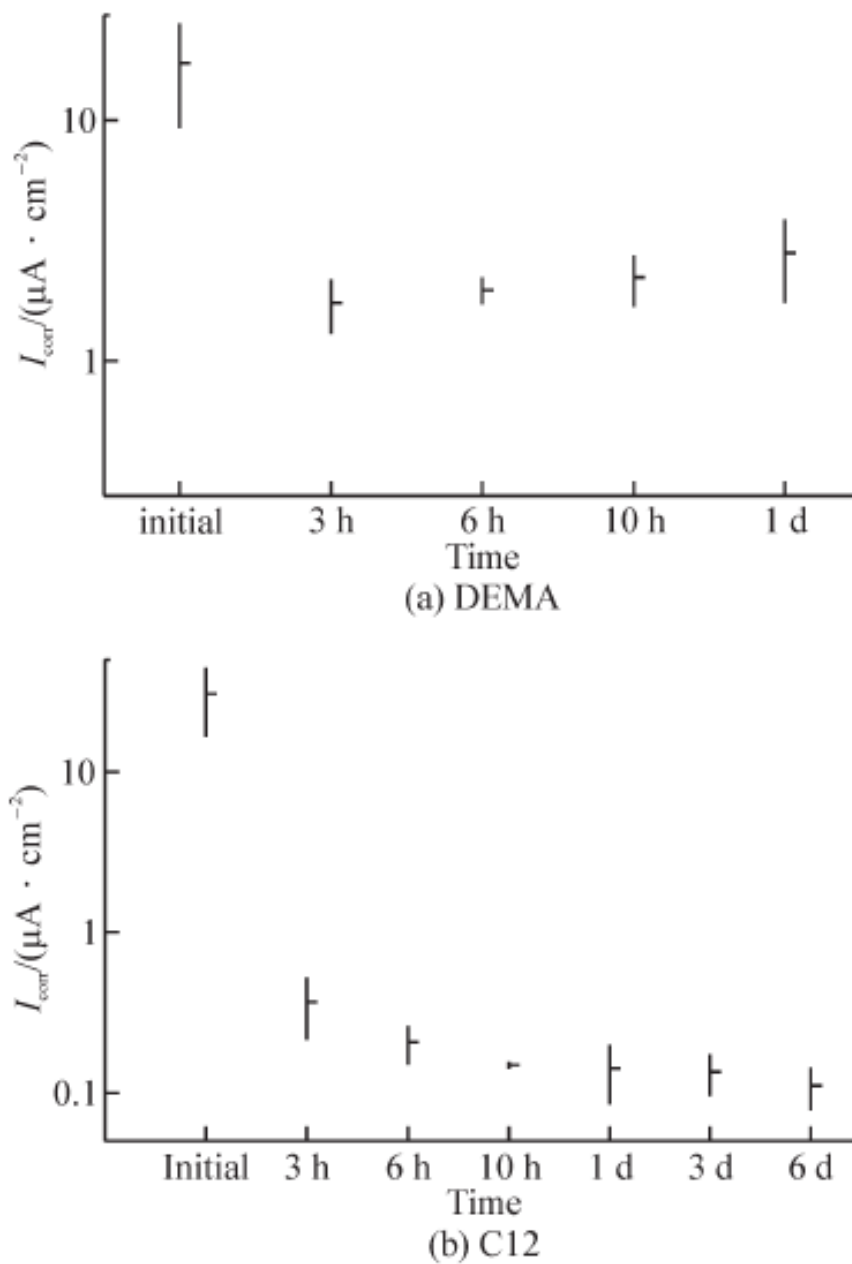


Figure 2.2 : Diagrammes des densités de courant obtenus avec (LPR) pour les deux inhibiteurs étudiés DMEA et C12(Zhiyong, et al., 2015)

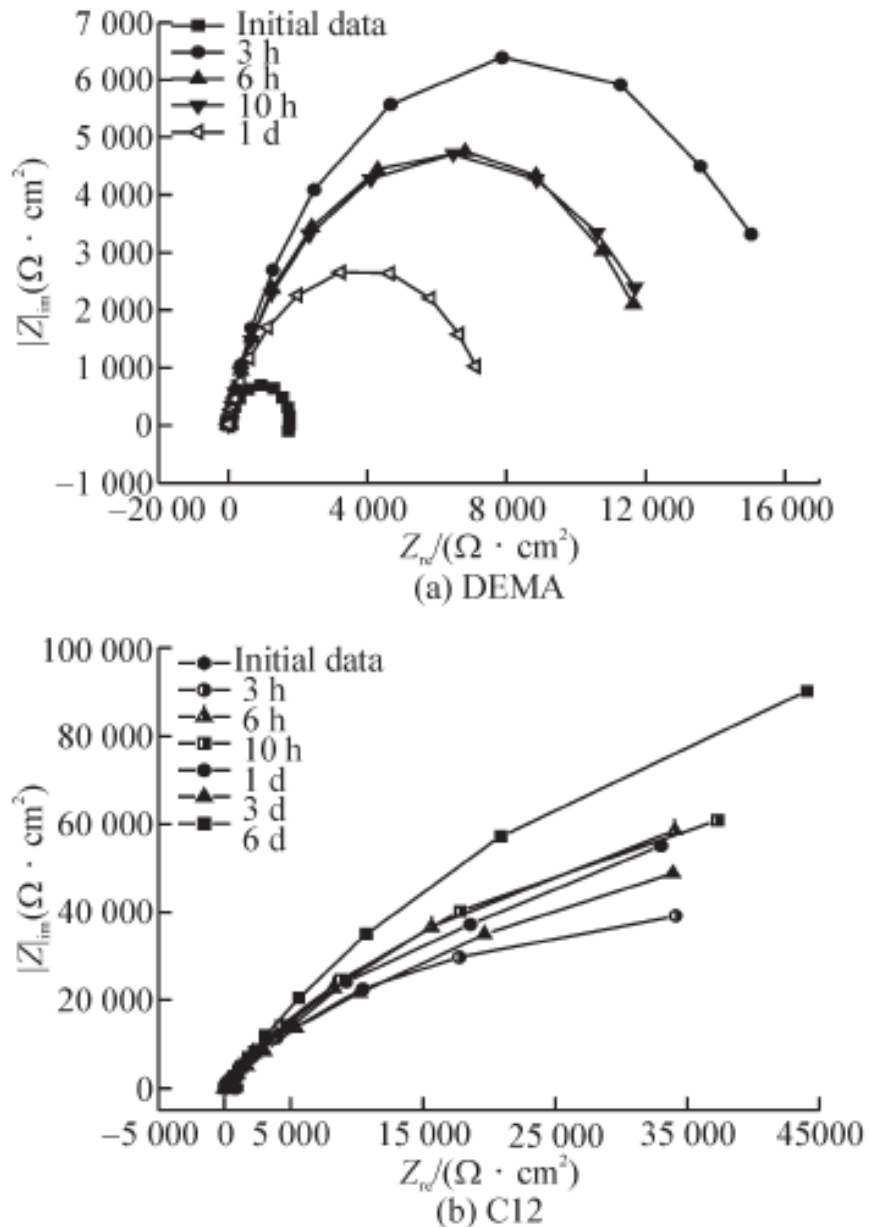


Figure 2.3: Diagrammes Nyquist obtenus par (EIS) pour les deux inhibiteurs étudiés DMEA et C12 (Zhiyong, et al., 2015)

(Al-Sodani, et al., 2017) ont testé l'efficacité inhibitrice d'un amine-carboxylate dosé à $0,6 \text{ l/m}^3$, vis-à-vis de la corrosion dans une solution simulant les pores béton (SSPB) contaminé au chlorures. A cet effet une barre d'acier de 28mm de long et 16mm de diamètre a été placée dans une solution basique ($\text{pH}=13,4$) composé (974g) d'eau distillée, (14g) d'hydroxyde de potassium, (10g) d'hydroxyde de sodium et (2g) hydroxyde de calcium et une concentration variable en chlorure 1 ; 1,5 et 2 g/l. La température des essais a été maintenue à 25°C . En utilisant la méthode de polarisation potensio-dynamique, les auteurs ont montré que lorsque la concentration de chlorure utilisée est de : 1 ; 1,5 ou 2 g/l, les densités de courant i_{corr} sont respectivement 0,1443 ; 0,2196 ; 0,3804 ($\mu\text{A/cm}^2$) pour les

solutions contenant l'inhibiteur et 0,93 ; 1,09 ; 1,32 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour les solutions sans inhibiteur. Le tableau 2.3 résume les résultats obtenus.

Dans ce travail les auteurs ont comparé aussi cet inhibiteur avec trois formes d'inhibiteurs commerciaux à base de nitrite de calcium, ces produits sont connus par leur toxicité. L'inhibiteur à base de carboxylate a offert des résultats dans le même ordre de grandeur que les produits commerciaux.

Tableau 2.3 : Résultats de l'efficacité inhibitrice (Al-Sodani, et al., 2017)

Concentration Chlorures (g/L)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) Sans inhibiteur	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) Avec inhibiteur	EI (%)
1	0,93	0,1443	84,54
1,5	1,09	0,2196	79,86
2	1,32	0,3804	71,26

(Fazayel, et al., 2018) ont étudié l'effet d'un inhibiteur synthétisé au laboratoire à partir d'un Polyméthacrylacide et un acrilamide, obtenant un poly-carboxylate polymère noté (ACR20). L'inhibiteur a été testé sur des échantillons d'acier au carbone $3 \times 3 \times 0,1 \text{ cm}^3$ dans une solution simulant les pores de béton (SSPB), composée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de 18 à 35 g/l de NaCl et d'un pH de 12,6 à 12,7.

La figure 2.4 montre la variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) dans une (SSPB) en présence ou non de différentes concentrations de NaCl et de l'inhibiteur (ACR20). Le potentiel de l'acier dans une (SSPB) sans chlorure sans (ACR20) est supérieur à -275 mV signe de passivation de l'acier. En revanche, la présence des deux concentrations de NaCl, fait chuter le potentiel après 6000 s vers les - 500 mV qui représente un risque de corrosion très élevé. La présence de (ACR20) dans la (SSPB) contenant 18 g/l de NaCl permet d'aller vers des valeurs donnant un faible risque de corrosion et proche d'une re-passivation de l'acier.

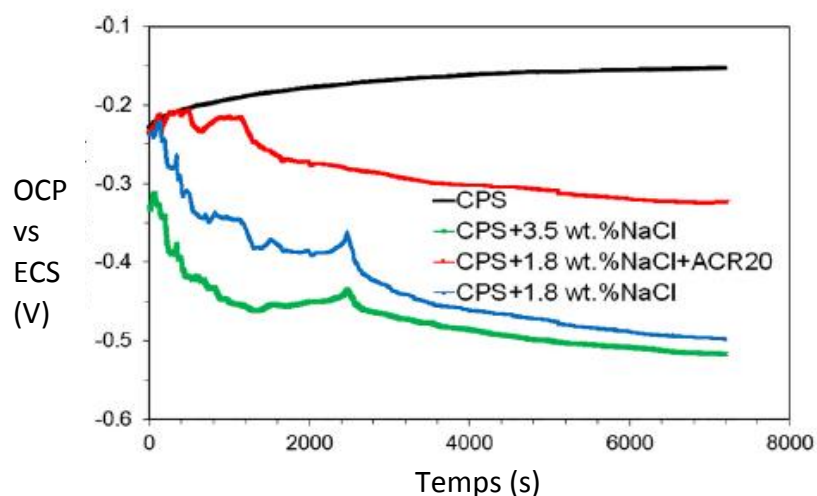


Figure 2.4 : Variation du potentiel du circuit ouvert (OCP) en absence et en présence de différentes concentrations de NaCl et de l'inhibiteur (ACR20) (Fazayel, et al., 2018)

Le tableau 2.4 montre les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique dans une (SSPB) avec 0,3 M et 0,6 M de NaCl. Les densités de courants I_{corr} pour ces solutions sans inhibiteur sont respectivement 12,24 et 17,86 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, par contre I_{corr} est de Potentiel de circuit ouvert (OCP) avec 1%ACR20 pour la plus faible concentration de NaCl et de 4.31(OCP) avec 7%ACR20 pour la plus grande concentration de NaCl. Alors l'efficacité inhibitrice du ACR20 est supérieure à 75% (Fazayel, et al., 2018).

Tableau 2.4 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation potentiodynamique dans une (SSPB) avec deux concentrations de NaCl 0,3 et 0,6M et différentes concentrations de (ACR20) (Fazayel, et al., 2018)

SSPB + 0.3M NaCl			SSPB + 0.6M NaCl		
Echantillons	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EI (%)	Echantillons	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EI (%)
Sans inhibiteur	12,24	-	Sans inhibiteur	17,86	
+0,07%ACR20	10,231	16,46	+0,07%ACR20	12,38	30,68
+ 0,7%ACR20	3,1296	74,44	+ 0,7%ACR20	9,81	45,04
+1%ACR20	2,2139	81,92	+1%ACR20	Non testé	-
+7%ACR20	3,6786	69,96	+7%ACR20	4.31	75,84

La figure 2.5 montre le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans la SSPB + l'inhibiteur (ACR20) pour les deux concentrations de NaCl. L'augmentation de la concentration en inhibiteur fait augmenter le diamètre de la boucle capacitive, ce qui explique l'effet inhibiteur du produit. L'ajustement de ces résultats est mentionné dans le tableau 2.5. Pour toutes les concentration testées, le circuit qui ajuste le mieux les paramètres est R_s ($R_{ct}Q_{ct}$), seule la concentration de 7% AC20 dans une SSPB+0,3M NaCl est ajustée par le circuit [$R_s(Q_f [R_f (R_{ct}Q_{ct})])$]. Ce circuit explique la formation d'un film d'inhibiteur ACR20 sur la surface de l'acier.(Fazayel, et al., 2018)

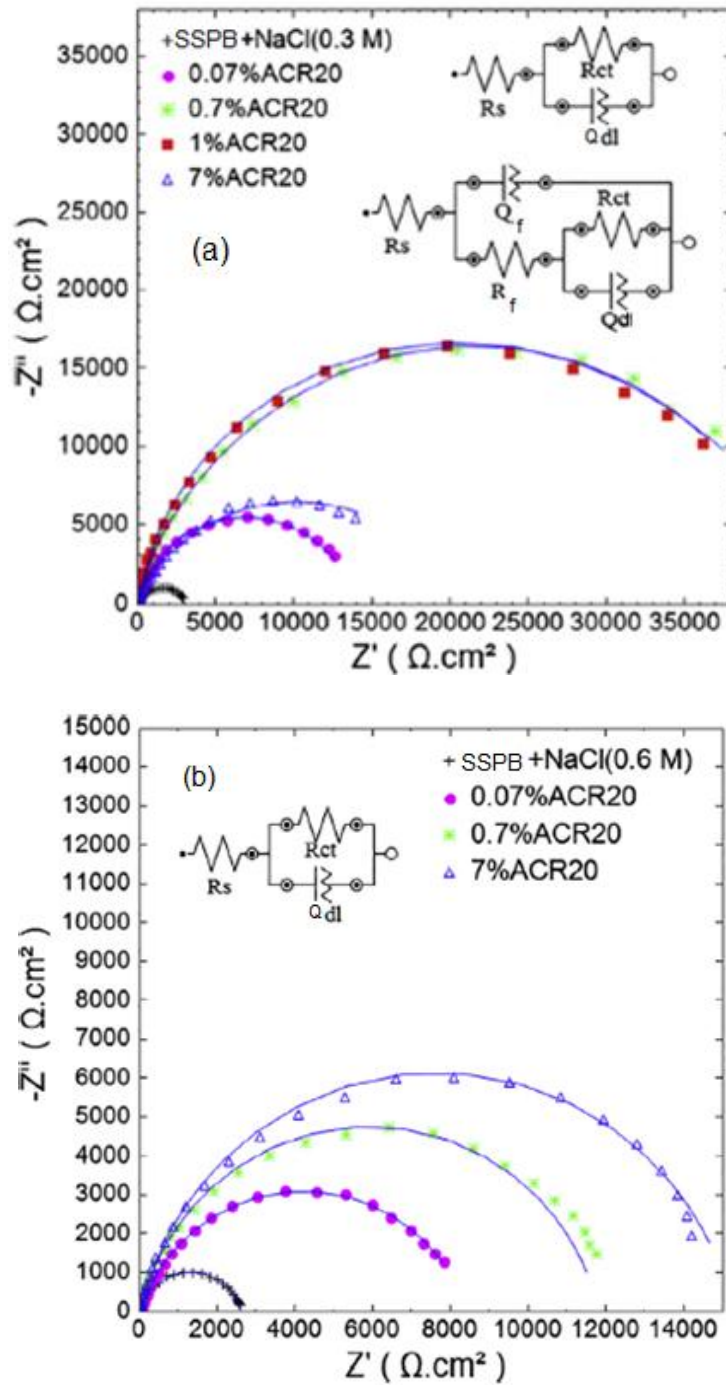


Figure 2.5:Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la SSPB + l'inhibiteur (ACR20) (a) 0,3M NaCl (b) 0,6M NaCl(Fazayel, et al., 2018)

Tableau 2.5 : Paramètres électrochimique obtenus par ajustement des donnés (EIS) à différentes concentrations NaCl et d’inhibiteur (ACR20)(Fazayel, et al., 2018)

SSPB+0,3M NaCl						
	Rs(Ω)	Rct(KΩ.cm ²)	Qdl(μS ⁿ Ω ⁻¹ cm ²)	Ri(KΩ.cm ²)	Qi(μS ⁿ Ω ⁻¹ cm ²)	Circuits
Sans inhibiteur	26,9	3,19	256	-	-	
+0,07%ACR20	19,9	13,3	83,1	-	-	
+ 0,7%ACR20	28,2	40,5	76,1	-	-	
+1%ACR20	15,7	40,3	64,1	-	-	
+7%ACR20	15	17,1	124	6,34	16,3	
SSPB+0,6M NaCl						
Sans inhibiteur	16,9	2,60	129	-	-	
+0,07%ACR20	11,7	8,40	104	-	-	
+ 0,7%ACR20	10,4	11,8	86,4	-	-	
+7%ACR20	17,8	15,2	91,7	-	-	

(Duong, et al., 2018)] ont travaillé sur des combinaisons dehydrotalcites, métaux avec double hydroxyde associés à différents acides carboxyliques : benzothiazolythio-succinicacid(BTSA) and benzoate (BZ) et de sodium de sebacate (SB). L’étude a été effectuée dans des solutions contenant 0,05M NaCl et 3g/l d’inhibiteurs HT-SB, HT-BTSA ou HT-BZ. Après deux heures d’immersion d’une barre d’acier d’une surface d’exposition de 1 cm² la résistance de polarisation linéaire (LPR) est mesurée. L’hydrotalcite de sodium de sebacate (HT-SB) offre la plus grande efficacité inhibitrice comparativement aux deux autres produits (cf. Tableau 2.6).

Tableau 2.6 : Polarisation linéaire (LPR) et efficacité inhibitrice d’un acier au carbone après 2 h d’immersion dans 0.05 M NaCl avec et sans inhibiteur hydrotalcide à 3g/l (Duong, et al., 2018)

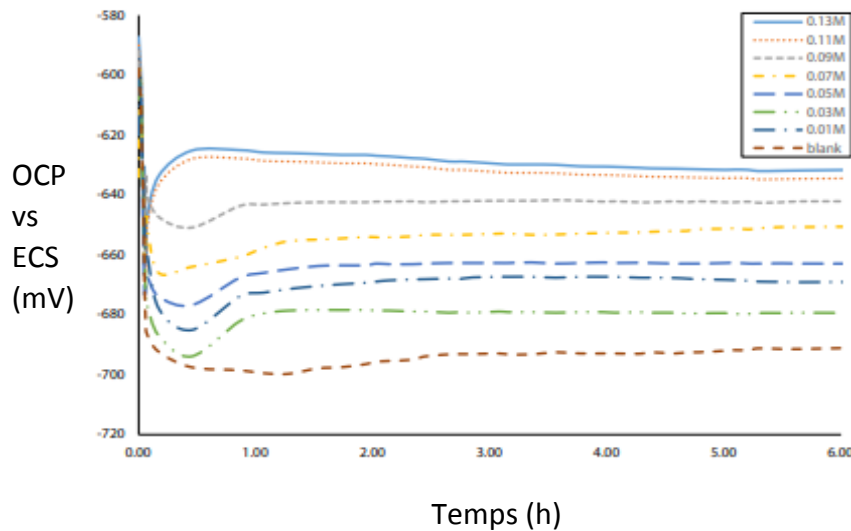
Solution	R _p (M.cm ²)	EI(%)
Sans inhibiteur	185,3	-
HT-SB	3083	94,0
HT-BTSA	2321	92,0
HT-BZ	999,5	81,5
HT	210	11,8

(Azooz, et al., 2019) ont étudié l’effet d’un inhibiteur de corrosion Na-EDTA sur un acier doux de dimension (3,0×4,0×0,1cm³) dans une solution de mer rouge à une température de 25°C. Le tableau 2.8 montre les résultats obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique et l’efficacité inhibitrice du Na-EDTA. La concentration 0,13 Mol/l offre la plus faible densité de courant et par conséquent la plus grande efficacité inhibitrice.

Tableau 2.7: l'effet de la concentration Na-EDTA sur l'efficacité inhibitrice dans une solution provenant de la mer rouge (Azooz, et al., 2019)

$C_{\text{Na-EDTA}}$ (mol/l)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EI (%)
Blank	28	-
0,01	22	16
0,03	20	21
0,05	16	32
0,07	12	42
0,09	10	47
0,11	9	50
0,13	6	58

La figure 2.6 montre la variation du potentiel à circuit ouvert en fonction de la concentration du Na-EDTA dans une solution contenant de l'eau de la mer rouge. La plus forte concentration 0,13 M/l fait augmenter le potentiel à -630mV comparativement à un échantillon sans inhibiteur qui est de l'ordre de -695mV.

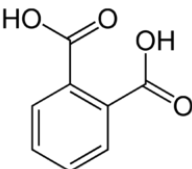
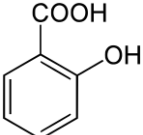
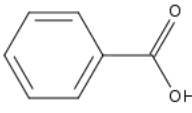
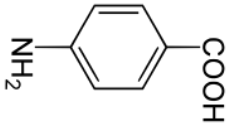
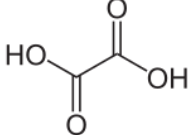
**Figure 2.6 :** Variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) dans une solution de mer rouge en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (Na-EDTA) (Azooz, et al., 2019)

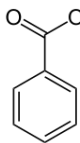
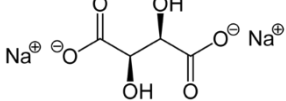
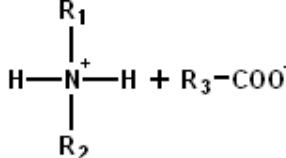
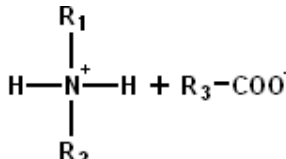
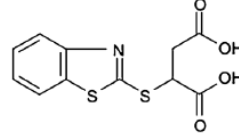
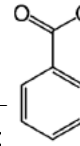
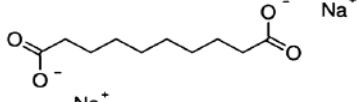
2.3 SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS TRAVAUX :

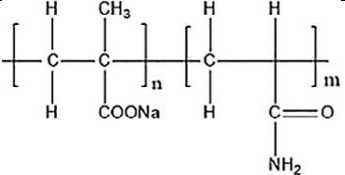
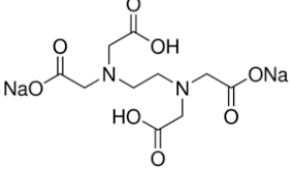
2.3.1. Milieux d'études et inhibiteurs utilisés

Les compositions du milieu d'étude, concentration de NaCl, nature et concentration en inhibiteur dans les travaux utilisant des inhibiteurs type carboxylate sont présentés dans le tableau 2.8. Ces études ont testé ces inhibiteurs, soit dans des solutions basiques, de pH proche de 13, afin de simuler les pores du béton, ou bien dans des milieux neutres, pH proche de 7, prenant en compte directement une eau de mer. Les concentrations en NaCl varient d'une étude à l'autre, afin de prendre en considération la concentration des chlorures dans l'environnement dans lequel se trouve la structure contenant cet acier. Les inhibiteurs testés sont à base de carboxylate, contenant une fonction carboxyle —COO^- qui participe à la formation de trois types de complexes avec la surface du métal (cf. figure 2.6). (Nakamoto, 1986) cité par (Almobarak, et al., 2014). Les surfaces métalliques contiennent souvent des films d'oxyde-ferreux, qui sont fixés à la surface du métal par liaison oxygène. Le mécanisme d'inhibition d'un acide carboxylique R-COOH avec l'acier, se produit par la fixation de l'inhibiteur par chimisorption à l'oxyde ferreux de l'acier, produisant ainsi un film protecteur de forte liaison, le protégeant contre les milieux agressifs contenant des chlorures. (Almobarak, et al., 2014), (Diamanti, et al., 2015)(Fazayel, et al., 2018)

Tableau 2.8 : Synthèse des différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate (Composition de la SSPB, concentration de NaCl, nature, concentration en inhibiteur)

Référence	Composition de la SSPB	Concentration en NaCl ou Cl	Inhibiteurs étudiés, et leurs concentrations
(Almobarak, et al., 2014)	0,01M NaOH (Milieu basique)	0,01M NaCl 0,585 g/l	<div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Acide Phtalique</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acide salicylique</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acide Benzoïque</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acide Aminobenzoïque</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acide Oxalique</p> </div> </div>

			(1, 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10)×10 ⁻⁴ M
(Diamanti, et al., 2015)	Ca(OH) ₂ à saturation 0,06M NaOH 0,1M NaCl (Milieu basique)	0,1 ou 0,3M 5,85 ou 17,55 g/l NaCl	 <p>Benzoate de sodium</p>  <p>Tartrate de sodium 0,0001, 0,001, 0,01 et 0,1 M</p>
(Zhiyong, et al., 2015)	Eau déminéralisée (Milieu Neutre)	0,001g/l NaCl	<p>Amine carboxylate</p>  <p>0,001g/l</p>
(Al-Sodani, et al., 2017)	KOH 14g/l NaOH 10g/l Ca(OH) ₂ 2g/l pH de 13,4 T = 25°C (Milieu basique)	1g/l 1,5g/l 2g/l	 <p>Amine carboxylate 0,6L/m3</p>
(Duong, et al., 2018)	Eau déminéralisée (Milieu neutre)	0,05M NaCl 2,925 g/l	 <p>Acide 2-benzothiazolythio-succinique (BTSA)</p>  <p>Benzoate de sodium (BZ)</p>  <p>Disodiumsebacate (SB)</p> <p>HT :Hydrotalcite 3g/l d'inhibiteurs</p>

(Fazayel, et al., 2018)	Ca(OH) ₂ saturation (Milieu basique)	0,3 ou 0,6M 17,55 ou 35,1 g/l NaCl	 <p>Acidepolyméthacrylique-co-acrylamide (ACR20) 0,07, 0,7, 1 et 7%</p>
(Azooz, et al., 2019)	100 ml de mer rouge 25°C (Milieu neutre)	-	 <p>Na-EDTA 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,09, 0,11 et 0,13M</p>
SSPB : solution simulant les pores de béton			

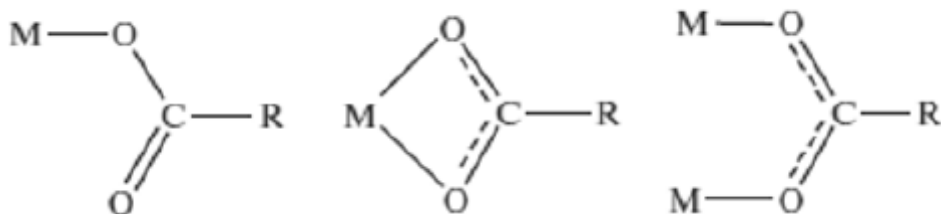


Figure 2.7 : Les trois possibilités de complexes formés entre —COO⁻ et les métaux (Nakamoto, 1986) cité par (Almobarak, et al., 2014)

2.3.2. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

D'après le tableau 2.9, le potentiel à circuit ouvert varie selon la nature de la solution d'étude, lorsque la solution est basique et elle simule les pores du béton, sans NaCl le potentiel est de l'ordre de -150 vs ECS (mV) montrant un état passif de l'armature, or lorsque le NaCl est ajouté le potentiel devient proche de -500 valeurs inférieures à -275 vs ECS (mV) signe d'un état de corrosion des armatures (Fazayel, et al., 2018). Lorsque la solution est une eau mer d'un pH neutre, les valeurs du potentiel sont de l'ordre de -695 vs ECS (mV) et sont largement inférieures à ceux mesurées dans un milieu basique (Azooz, et al., 2019). Lorsqu'un inhibiteur est ajouté soit à une solution simulant le béton contaminé aux chlorures ou une eau de mer, le potentiel à circuit ouvert (OCP) augmente vers des valeurs supérieures à celles sans inhibiteur, indiquant ainsi une atténuation de l'effet de la corrosion par l'inhibiteur (Diamanti, et al., 2015), (Fazayel, et al., 2018) et (Azooz, et al., 2019).

Tableau 2.9 : Synthèse des différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant le Potentiel à circuit ouvert (OCP)vs ECS (mV)

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Durée essai (s)	(OCP) vs ECS (mV)
(Diamanti, et al., 2015)	SSPB+0,1M NaCl+0,1Mbenzoate	604800	-410
	SSPB+0,1M NaCl+0,1MTatrate	691200	-380
(Fazayel, et al., 2018)	SSPB	6600	-150
	SSPB+0,3M NaCl	6600	-500
	SSPB+0,6M NaCl	6600	-520
	SSPB+0,3MNaCl+ACR20	6600	-320
(Azooz, et al., 2019)	Blanc+0,13M Na-EDTA	21600	-630
	Blanc+0,11M Na-EDTA	21600	-633
	Blanc+0,09M Na-EDTA	21600	-644
	Blanc+0,07M Na-EDTA	21600	-655
	Blanc+0,05M Na-EDTA	21600	-665
	Blanc+0,03M Na-EDTA	21600	-672
	Blanc+0,01M Na-EDTA	21600	-680
	Blanc (solution mer rouge)	21600	-695
SSPB= solution simulant les pores de béton,ACR20 : Polymethacrylic acid –co-Acrylamide			

2.3.3. Polarisation Potentio-dynamique :

Selon le tableau 2.10, les études montrent que la famille d'inhibiteur carboxylique est de nature mixte, les densités de courant obtenues sont de plus en plus grandes lorsque le milieu est de plus en plus agressif, une densité de courant dans une solution simulant l'eau de mer rouge est de l'ordre de $28\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Azooz, et al., 2019) or lorsque le milieu est basique simulant les pores du béton il est en fonction de la concentration des chlorures, ce paramètre varie entre 0,91 et $17,86\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Almobarak, et al., 2014), (Al-Sodani, et al., 2017) et (Fazayel, et al., 2018). Cette densité de courant diminue lorsqu'un inhibiteur de corrosion est ajouté au milieu d'étude.

Tableau 2.10 : Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la polarisation potentiodynamique

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Balayage potentiel (mV)	Densité de courant i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nature de l'inhibiteur
(Almobarak, et al., 2014)	SSPB+0,1M NaCl	-300 à +300	5,39	Mixte
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. P.)		3,01	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. P.)		2,71	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. P.)		2,42	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. P.)		1,91	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. P.)		1,87	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. S.)		3,75	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. S.)		2,98	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. S.)		2,79	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. S.)		2,48	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. S.)		1,90	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. B.)		4,18	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. B.)		3,62	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. B.)		3,12	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. B.)		2,55	
(Al-Sodani, et al., 2017)	SSPB+1g/l NaCl	-900 à +900	0,93	Mixte
	SSPB+1 g/l NaCl+0,6 l/ A. Carb.		0,1443	
	SSPB+1,5g/l NaCl		1,09	
	SSPB+1,5g/l NaCl +0,6 l/m ³ A. Carb.		0,2196	
	SSPB+2 g/l NaCl		1,32	
SSPB+2 g/l NaCl +0,6 l/m ³ A. Carb.	0,3804			
(Fazayel, et al., 2018)	SSPB+0,3M NaCl	-1400 à +800mV	12,244	Mixte
	SSPB+0,3MNaCl+0,07%ACR20		10,231	
	SSPB+0,3MNaCl+0,7%ACR20		3,1296	
	SSPB+0,3MNaCl +1%ACR20		2,2139	
	SSPB+0,3MNaCl +7%ACR20		3,6786	
	SSPB+0,6MNaCl		17,863	
	SSPB+0,6MNaCl+0,07%ACR20		12,383	
	SSPB+0,6MNaCl +0,7%ACR20		9,8177	
SSPB+0,6MNaCl +7%ACR20	4,3150			
(Azooz, et al., 2019)	Blanc (solution mer rouge)	-1400 à +500	28	Mixte
	Blanc+ 0,01M Na-EDTA		22	
	Blanc+ 0,03M Na-EDTA		20	
	Blanc+ 0,05M Na-EDTA		16	
	Blanc+ 0,07M Na-EDTA		12	
	Blanc+ 0,09M Na-EDTA		10	
	Blanc+ 0,11M Na-EDTA		9	
	Blanc+ 0,13M Na-EDTA		6	

A. Carb. : Amine Carboxylate, A. P. : Acide Phtalique, A. S. : Acide Salicylique, A. B. : Acide Benzoïque,

2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique selon le tableau 2.11 varient suivant les paramètres :la résistance de transfert de charge (R_t)et la capacité de la double couche(Q_{dl}).

Avec une solution simulant les pores du béton (SSPB)+0,3Mde NaCl et pour une dose 0,7%ACR20, on obtient un pic de résistance de transfert de charge à 40,5K Ω .cm².

Avec 0,7% de ACR20 et une solution de (SSPB)+0,6M NaCl, on a une baisse de la capacité de 86,4 $\mu S^n \Omega^{-1} cm^2$ donc la concentration de 0,7%de ACR20 reste la plus appropriée pour n'importe quelle dose de NaCl(Fazayel, et al., 2018).

Tableau 2.11 :Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

		SSPB+0,3M NaCl					Circuits
		$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(K\Omega.cm^2)$	$Q_{dl}(\mu S^n \Omega^{-1} cm^2)$	$R_f(K\Omega.cm^2)$	$Q_f(\mu S^n \Omega^{-1} cm^2)$	
(Fazayel, et al., 2018)	Sans inhibiteur	26,9	3,19	256	-	-	
	+0,07%ACR20	19,9	13,3	83,1	-	-	
	+ 0,7%ACR20	28,2	40,5	76,1	-	-	
	+1%ACR20	15,7	40,3	64,1	-	-	
	+7%ACR20	15	17,1	124	6,34	16,3	
	SSPB+0,6M NaCl						
	Sans inhibiteur	16,9	2,60	129	-	-	
	+0,07%ACR20	11,7	8,40	104	-	-	
	+ 0,7%ACR20	10,4	11,8	86,4	-	-	
	+7%ACR20	17,8	15,2	91,7	-	-	

2.3.5. Polarisation linéaire

A partir du tableau 2.12 ci-dessus, l'association dans la solution de 1% NaCl+DMEA+C12 et pour un temps de 144H, on remarque la plus faible valeur du courant de corrosion de 0,17 $\mu A/cm^{-2}$ (Zhiyong, et al., 2015) pour une valeur maximum de la résistance de polarisation estimée à 3083K Ω .cm²(Duong, et al., 2018).

Tableau 2.12 : Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant la polarisation linéaire (LPR)

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Temps	Balayage potentiel	Rp KΩ.cm ²	I _{corr} (μA/cm ⁻²)
(Zhiyong, et al., 2015)	1% NaCl 1%NaCl+DEMA+C12	Initial	-10mV à 10mV	0	30
		3H		75	0,5
		6H		120	0,3
		10H		150	0,2
		24H		175	0,19
		72H		165	0,18
		144H		220	0,17
(Duong, et al., 2018)	Sans inhibiteur	-	0mV à 50 mV	185,3	-
	HT-SB	-		3083	-
	HT-BTSA	-		2321	-
	HT-BZ	-		999,5	-
	HT	-		210	-

Suite à cette technique, on a remarqué que la densité de courant et la résistance de polarisation sont inversement proportionnelles.

2.3.6. Efficacité inhibitrice

Le tableau 2.13 confirme l'effet inhibiteur des carboxylates dans les milieux alcalin et neutre et ceci par le pourcentage d'efficacité inhibitrice qui sont comme suit :

61% Na-EDTA (Azooz, et al., 2019), 65% acide carboxylique (Almobarak, et al., 2014), 84% amine carboxylate (Al-Sodani, et al., 2017), 92% Polymethacrylic acid –co-Acrylamide ACR20 et 94% hydrotalcite Disodium sebacate HT-SB (Duong, et al., 2018)

Tableau 2.13: Synthèse de différents travaux effectués sur les inhibiteurs à base de carboxylate utilisant l'efficacité inhibitrice

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Efficacité inhibitrice (EI%)	Méthode utilisée
(Almobarak, et al., 2014)	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. P.)	44,15	Polarisation potentiodynamique
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. P.)	49,72	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. P.)	55,10	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. P.)	64,56	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. P.)	65,30	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. S.)	30,42	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. S.)	44,71	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. S.)	48,23	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. S.)	53,98	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. S.)	64,74	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. B.)	22,44	

	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. B.)	32,83	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. B.)	42,11	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. B.)	52,69	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. B.)	56,40	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. O-A.)	20,59	
	SSPB+0,1MNaCl+0,00025M(A. O-A.)	23,19	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. O-A.)	35,80	
	SSPB+0,1MNaCl+0,00075M(A. O-A.)	40,07	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. O-A.)	55,47	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0001M (A. O.)	19,85	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00025M (A. O.)	20,59	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0005M (A. O.)	32,28	
	SSPB+0,1M NaCl+0,00075M (A. O.)	37,84	
	SSPB+0,1M NaCl+0,0010M (A. O.)	51,57	
(Al-Sodani, et al., 2017)	1g/lNaCl+0,6 Amine carboxylate	84,54	Polarisation potentiodynamique
	1,5g/lNaCl+0,6 Amine carboxylate	79,86	
	2g/lNaCl+0,6Amine carboxylate	71,26	
(Duong, et al., 2018)	0,05M NaCl+3g/l HT	11,8	Résistance de polarisation linéaire
	0,05M NaCl+3g/l HT-BZ	81,5	
	0,05M NaCl+3g/l HT-BTSA	92	
	0,05M NaCl+3g/l HT-SB	94	
(Fazayel, et al., 2018)	SSPB+0,3MNaCl+0,07%ACR20	76,01	Spectroscopie d'impédance électrochimique
	SSPB+0,3MNaCl+0,7%ACR20	92 ,12	
	SSPB+0,3MNaCl +1%ACR20	92 ,08	
	SSPB+0,3MNaCl +7%ACR20	81,34	
	SSPB+0,6MNaCl+0,07%ACR20	69,04	
	SSPB+0,6MNaCl +0,7%ACR20	77,96	
	SSPB+0,6MNaCl +7%ACR20	82,89	Polarisation potentiodynamique
	SSPB+0,3MNaCl+0,07%ACR20	16,46	
	SSPB+0,3MNaCl+0,7%ACR20	74,44	
	SSPB+0,3MNaCl +1%ACR20	81,92	
	SSPB+0,3MNaCl +7%ACR20	69,96	
	SSPB+0,6MNaCl+0,07%ACR20	30,68	
	SSPB+0,6MNaCl +0,7%ACR20	45,04	
	SSPB+0,6MNaCl +7%ACR20	75,84	
(Azooz, et al., 2019)	Blanc+ 0,01M Na-EDTA	57	Polarisationpotentiodynamique
	Blanc+ 0,03M Na-EDTA	57	
	Blanc+ 0,05M Na-EDTA	58	
	Blanc+ 0,07M Na-EDTA	59	
	Blanc+ 0,09M Na-EDTA	60	
	Blanc+ 0,11M Na-EDTA	61	
	Blanc+ 0,13M Na-EDTA	61	
SSPB= solution simulant les pores de béton, ACR20 : Polymethacrylicacid –co-Acrylamide A. Carb. = Amine Carboxylate, A. P. = Acide Phtalique, A. S. = Acide Salicylique, A. B. = Acide Benzoïque, A. O-A. = O-Aminobenzoïque et A. O = Acide oxalique.			

2.4 CONCLUSION :

La synthèse des travaux traitant l'effet des carboxylates contre la corrosion de l'acier dans un milieu alcalin ou neutre montre un très bon effet inhibiteur. Lorsque des surfaces métalliques sont en contact avec un acide carboxylique R-COOH, il se produit alors une fixation de l'inhibiteur par chimisorption sur les oxydes ferreux de l'acier, induisant ainsi la formation d'un film protecteur de forte liaison, le protégeant contre l'effet des chlorures présents dans les milieux agressifs.

Nous allons étudier dans le cadre de notre travail l'effet inhibiteur de type polycarboxylate L'EDTA (Éthylène diamine tétra acétique), ou acide éthylène diamine tétra acétique très peu utilisé comme inhibiteur dans les milieux marins.

CHAPITRE 3 : MATERIAUX ET METHODES

3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre traite la partie matériaux et méthodes de notre travail. Nous commençons par décrire les caractéristiques des matériaux utilisés, ensuite nous présentons les différentes techniques électrochimiques utilisées pour mesurer la corrosion de l'acier, enfin les différents modèles d'isothermes qui peuvent être utilisés.

3.2 MATERIAUX

3.2.1 Acier

La barre d'acier utilisée dans notre étude est de type (XC38) de composition chimique, comme le montre tableau 3.1 (Sail, 2013).

Tableau 3.1 :Composition minérale de l'acier étudié (Sail, 2013)

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

Des barres d'acier de 8 mm de diamètre, de 100 mm de longueur ont été coupées à partir d'une barre d'acier de béton. Ces barres ont par la suite été nettoyées à l'aide d'une brosse métallique pour éliminer toutes traces de rouille. Une fois la barre nettoyée, nous avons déposé de la résine époxy sur une longueur de 30 mm de la barre tout en laissant une extrémité de 10 mm qui va être plongée dans le milieu d'étude (SSPB), l'autre extrémité de 60 mm va servir pour connecter la barre au potentiostat/Galvanostat. (cf. figure 3.1)



Figure 3.1 : Barre d'acier de type(XC38)

3.2.2 Milieu d'étude (SSPB) :

Dans notre étude nous avons testé un inhibiteur organique de la famille des carboxylates appelé EDTA ,dans une solution simulant les pores du béton (SSPB) contenant 3% NaCl représentant la concentration des chlorures dans l'eau de la mer méditerranée. La composition de notre milieu d'étude est représentée dans le tableau 3.2 (Sail, 2013), (Hassoune, 2018).

Tableau 3.2 : Solution simulant les pores du béton-milieu d'étude (Sail, 2013)et (Hassoune, 2018)

composant	NaCl (g/l)	NaOH(g/l)	KOH(g/l)	Ca(OH) ₂ (g/l)	CaSO ₄ 2H ₂ O(g/l)
Dosage	30	0,4	0,56	saturation	0,27

3.2.3 Ethylène-diamine-tétra –acétique(EDTA)

EDTA est un acronyme le plus utilisé pour désigner l'éthylène –diamine-tétra –acétique, c'est un poly-carboxylate de type organique. Cette substance a diverses fonctions notamment l'inhibition de la corrosion.

Ses caractéristiques chimiques sont :

- Couleur : Blanc
- Formule chimique :C₁₀H₁₆N₂O₈
- Masse molaire :372,24g/mol
- Masse volumique :860 Kg/m³
- Densité :0,86mg/ml

L'étude consiste à ajouter au milieu d'étude (SSPB)trois concentrations d'EDTA (0,1 ; 0,15 ou 0,2 mol/l) pour tester l'effet de l'inhibiteur comparativement à des échantillons sans inhibiteurs appelés Blanc dans nos essais. (cf. tableau 3.1)

Tableau 3.3 : Récapitulatif des concentrations utilisées

Concentration de EDTA(mol/l)	Masse concentration (g/l)
Blanc	0
0,1	3,72
0,15	5,62
0,2	7,50

3.3 MESURES ELECTROCHIMIQUES

Le montage expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est constitué d'un potentiostat/Galvanostat de marque voltalab80 modèle PGZ402 relié à un logiciel voltmaster 4 (cf. figure 3.2).



Figure 3.2 : Dispositif de mesures électrochimiques avec une cellule électrochimique

Ce dispositif est associé à une cellule en verre contenant 100ml de la solution étudiée avec ajout de différentes concentrations de l'inhibiteur. Cette cellule comporte trois électrodes :

- Electrode de référence : C'est l'élément qui maintient un potentiel pratiquement invariant durant toute l'expérience. Dans notre travail, nous avons utilisé une électrode en calomel saturé (ECS),
- Electrode auxiliaire : permet d'assurer une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre travail, nous avons utilisé une électrode auxiliaire en titane,
- Electrode de travail : C'est la barre d'acier XC38 de diamètre 8mm sur laquelle se font les essais.

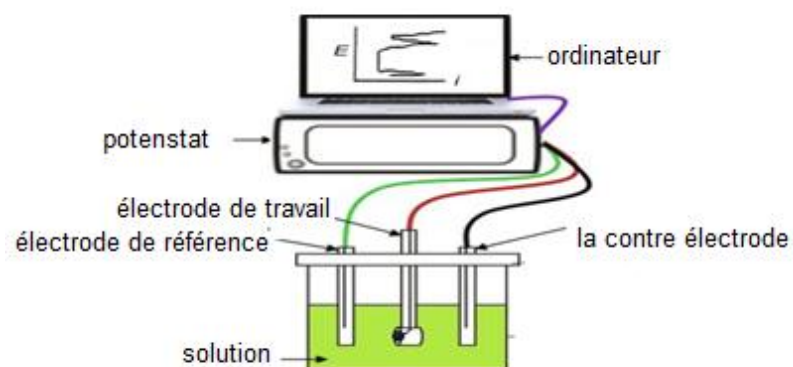


Figure 3.3 : Schéma représentatif d'une cellule électrochimique

3.4 PROTOCOLE D'ESSAI

L'essai consiste à immerger la barre d'acier XC38, dans la (SSPB) contenant différentes concentrations d'inhibiteur EDTA, en connectant les différents éléments de la cellule électrochimique, après une durée de 45 minutes, on a obtenu des courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), qui seront interpréter par la suite.

3.4.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP)

La mesure du potentiel à circuit ouvert est l'une des techniques électrochimiques les plus simples permettant de suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé dans un milieu. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La mesure a été effectuée en continu pendant 8 minutes.

3.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

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

$$EI (\%) = \frac{R_t - R_{t0}}{R_t} \times 100 \quad (3.1)$$

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

3.5 ISOTHERME D'ADSORPTION

L'adsorption d'un inhibiteur par un métal peut être étudié par des lois de variation de la quantité d'inhibiteur adsorbée en fonction de la concentration de celui-ci en utilisant les différents modèles d'isothermes classiques comme : Langmuir, Frumkin, Temkin, et Freundlich.

3.5.1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir décrit le phénomène d'adsorption en supposant qu'on a de l'adsorbat (A) sur la surface de l'adsorbant (S). C'est prouvé que l'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, et à la fonction des sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$ (Sail, 2013).

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

$$\frac{C_{inb}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inb} \quad (3.2)$$

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses :

- Le nombre de site d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

C_{inb} : La concentration d'équilibre de l'inhibiteur;

K_{ads} : La constante d'équilibre de l'inhibiteur.

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion est donné par la relation:

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (3.3)$$

3.5.2 Isotherme de Temkin :

Temkin a décrit son modèle d'adsorption pour tracer la courbe qui relie les paramètres intervenant dans le processus d'adsorption, en utilisant cette équation : (Sebouai, et al., 2017)

$$\theta = \frac{-2,303 \times \log_{10}(K_{ads})}{2a} - \frac{2,303 \times \log_{10}(C_{inb})}{2a} \quad (3.4)$$

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur

a : le coefficient d'attraction

$a > 0$ cela indique que il y a une attraction latérale entre les molécules adsorbantes et le métal

$a < 0$ cela indique qu'il y a une répulsion

3.5.3 Isotherme de Freundlich :

Freundlich suppose une variation logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur (Sebouai, et al., 2017)

$$\ln \theta = \ln(k_{ads}) + n \ln(C_{inb}) \quad (3.5)$$

n : intensité d'adsorption

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

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

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

3.6 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES (K_{ads} ET ΔG)

L'enthalpie libre standard ΔG , a une relation directe avec le coefficient d'équilibre d'adsorption K_{ads} , ce dernier est obtenu par les différents modèles d'isothermes d'adsorption. ΔG est obtenu par la formule suivante : (Hassoune, 2018)

$$\Delta G = -2,303 \times R \times T \times \text{Log}(55,5 \times K_{ads}) \quad (3.6)$$

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.

Lorsque les valeurs de ΔG sont de l'ordre -20 kJ mol^{-1} , on peut conclure que la réaction est spontanée de type physique, si elle est de l'ordre de -40 kJ mol^{-1} on déduit que la réaction est spontanée de type chimique. Si la valeur de ΔG est supérieure à -20 et inférieure à -40 kJ mol^{-1} , cela indique que l'adsorption est ni physique, ni chimique ; mais la physisorption est le mode prédominant d'adsorption (Sail, 2013) (Hassoune, 2018).

3.7 CONCLUSION

Notre travail traite l'utilisation d'un inhibiteur type carboxylate (EDTA) et tente d'évaluer ses performances inhibitrices contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu alcalin (solution simulant les pores du béton) contenant une concentration de 3 % de NaCl. Nous utiliserons deux méthodes électrochimiques pour tester l'efficacité du EDTA : le potentiel à circuit ouvert (OCP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Différents modèles d'isothermes seront utilisés pour décrire le modèle le plus adéquat de l'adsorption de l'inhibiteur (EDTA) par l'acier. Les deux méthodes électrochimiques peuvent nous offrir des informations sur l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons étudier expérimentalement l'efficacité inhibitrice de l'éthylène –diamine-tétra –acétique "EDTA" dans un milieu basique simulant les pores du béton (SSPB) en utilisant les mesures électrochimiques à savoir les méthodes du potentiel à circuit ouvert (OCP) et la mesure de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

4.2 INTERPRETATION DES RESULTATS

4.2.1 Courbe de potentiel à circuit ouvert(OCP)

La figure 4.1 montre l'évolution de (OCP) après immersion de l'acier dans la (SSPB) pour les diverses concentrations d'inhibiteur EDTA (0,1M ; 0,15M et 0,2M).

Le Eocp dans la solution sans inhibiteur est de -375mV et reste plus ou moins stable après 500s avec une probabilité de risque élevé de corrosion (90%). Or, l'ajout de l'inhibiteur montre une augmentation du potentiel avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

La concentration de 0,2M/l offre l'(OCP) le plus grand qui est de -318 vs ECS (mv). Ceci nous informe d'un état de corrosion des armatures donc la concentration 0,2M/l reste la meilleure et la plus fiable à utiliser.

4.2.2 Courbe de spectroscopie d'impédance électrochimique(EIS)

Les expériences ci-dessous montrent les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à différentes concentrations en inhibiteur effectuées après 45min d'immersion à température ambiante.

L'addition d'inhibiteur à différentes concentrations révèle la formation d'un spectre d'impédance sous forme d'arc ce qui aboutit à la formation d'une couche protectrice.

Cette couche protectrice se traduit par des boucles capacitives dont le diamètre et l'amplitude augmentent avec l'élévation de la concentration de l'inhibiteur EDTA (Zhiyong, et al., 2015).

Les expériences électrochimiques ont montré une bonne efficacité inhibitrice pour une valeur de concentration de 0,2M/l d'EDTA.

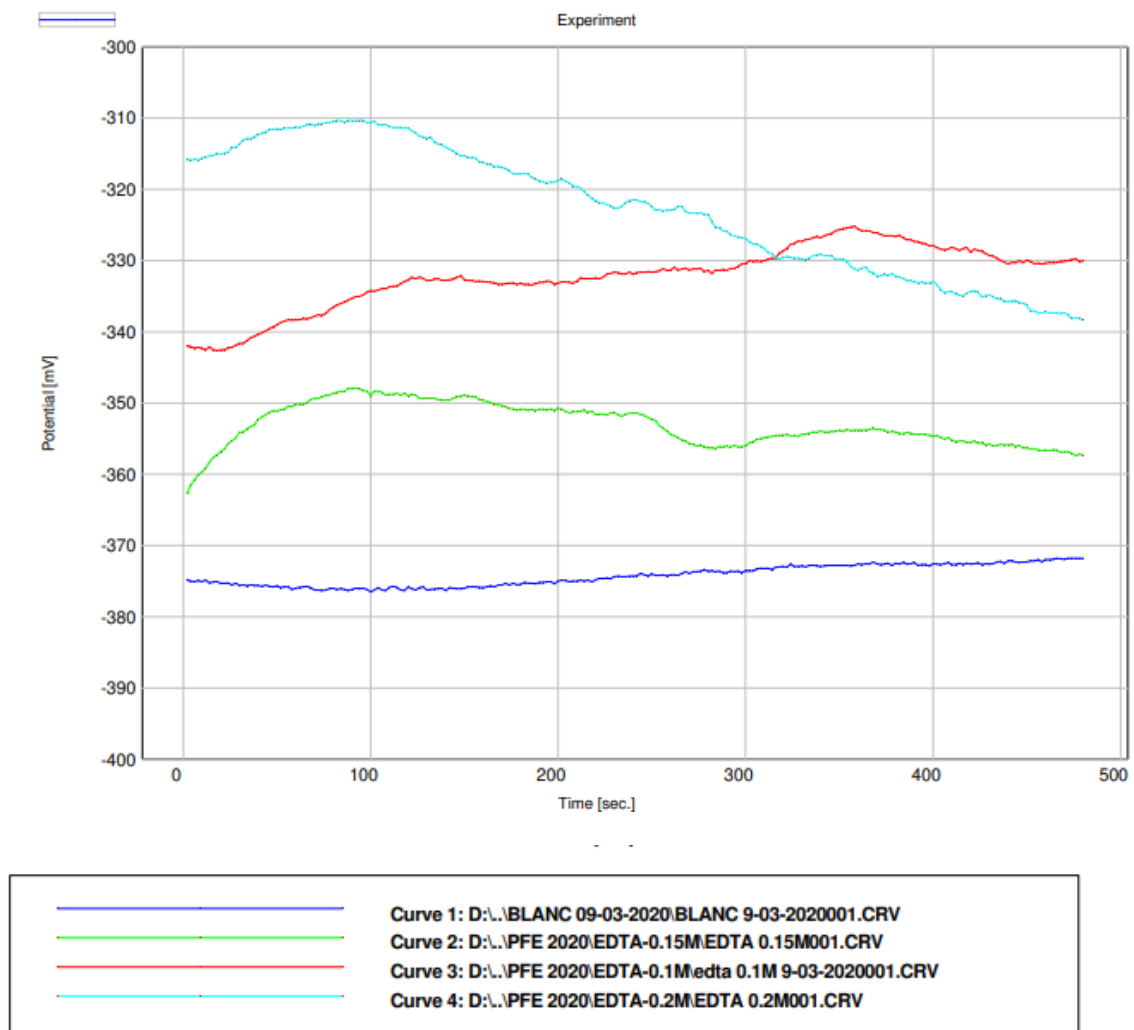


Figure 4.1 : Courbe du potentiel à circuit ouvert obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentrations de l'EDTA

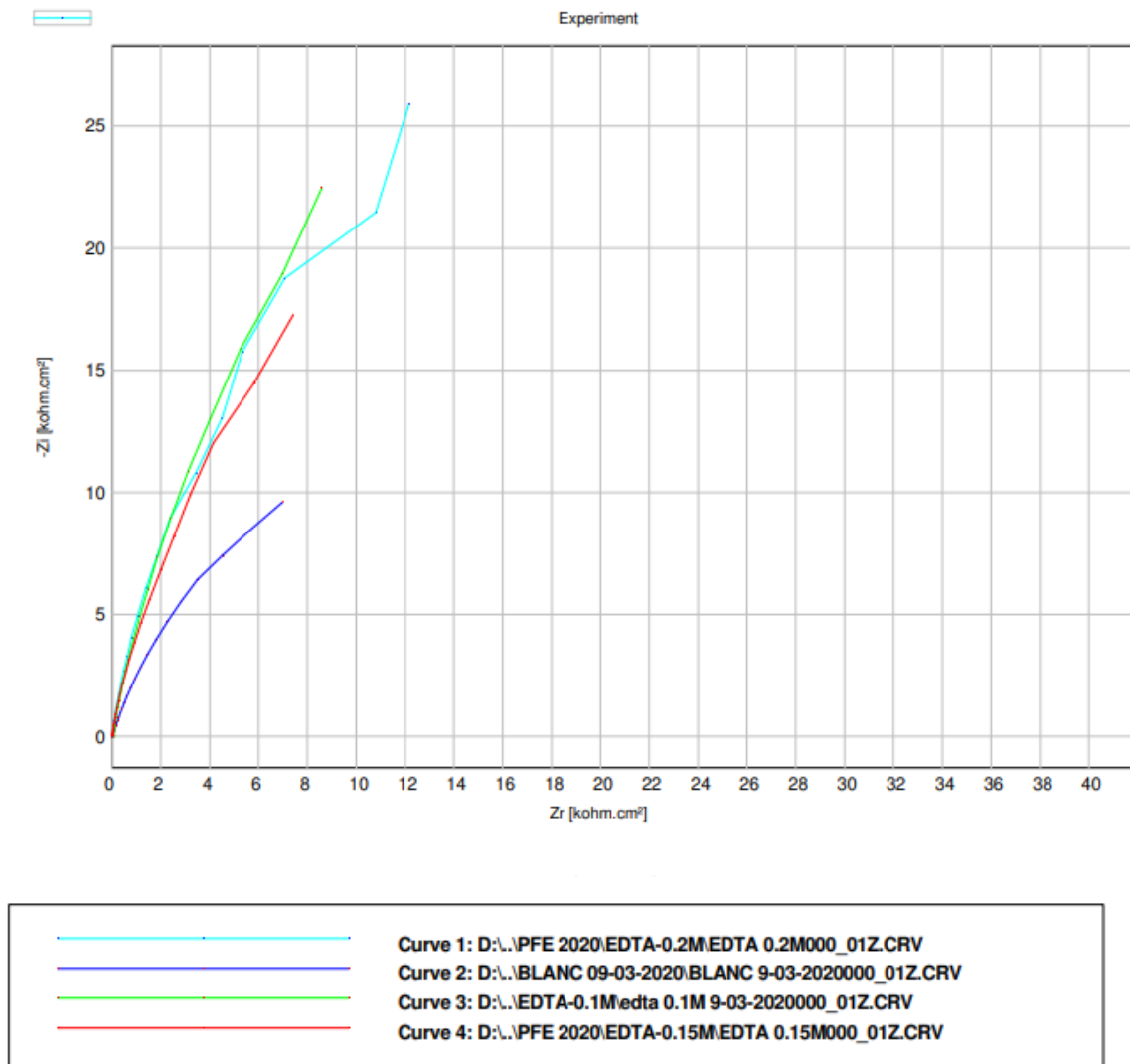


Figure 4.2 : Spectre d'impédance électrochimique obtenu pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude contenant différentes concentration de l'EDTA

La figure 4.3 décrit les deux circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les spectres d'impédance électrochimique.

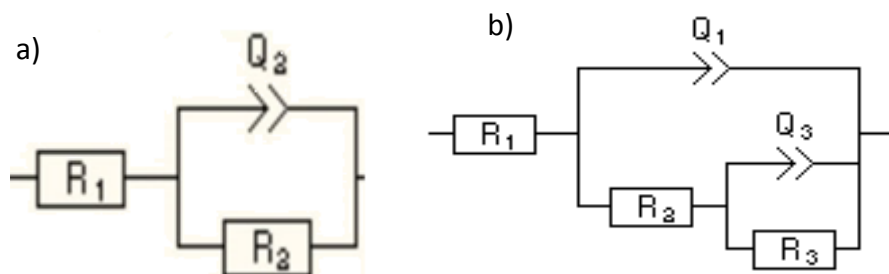


Figure 4.3: Circuit électrique équivalent a) en absence, b) en présence de l'inhibiteur (EDTA)

Le Tableau 4.1 décrit aussi les paramètres ajustés en utilisant le logiciel ECLab à travers le circuit électrique équivalent d'où :

R_f : La résistance du film.

Q_f : La capacité du film.

Q_{dl} : La capacité de la double couche.

R_{ct} : La résistance de transfert de charge.

R_s : La résistance de la solution.

Tableau 4.1: Paramètres d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution d'étude, sans et avec différentes concentrations en EDTA

C Mol/L	R_s Ohm.cm ²	Q_{dl} F.cm ⁻² .s.a ⁻	N	R_{ct} Ohm.cm ²	Q_f F.cm ⁻² .S.a ⁻	n_f	R_f Ohm.cm ²	χ^2	EI %
Blanc	22,029	18,3E-5	0,807	35457,264	-	-	-	6,763E-3	
0,1	48,071	2,14 E-5	0,990	109438,00	8,56 E-5	0,871	118,85	6,645E-3	67%
0,15	8,7619	3,24 E-5	0,990	196882,39	7,93 E-5	0,920	106983,22	6,229E-3	81%
0,20	17,038	2,15 E-5	0,923	336726,54	7,26 E-5	1	183527,18	6,425E-3	89%

Les résultats du tableau 4.1 montrent :

Une variation de la résistance de la solution R_s qui se traduit par une augmentation d'ions dans notre solution avec l'inhibiteur, ce qui implique l'augmentation de la conductivité. (Fazayel, et al., 2018).

Par ailleurs une augmentation de la résistance de transfert de charge R_{ct} est observée, elle est due au remplacement des molécules d'eau par les molécules de l'inhibiteur.

On constate aussi une réduction des valeurs de la capacité de la double couche (Q_{dl}) à cause de : soit la diminution de la constante diélectrique locale soit l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique. Une augmentation de la résistance électrique du transfert ionique R_f à travers les pores du film formé a été détectée, dû à la formation d'un film superficiel protecteur qui entraîne la diminution de la surface active de l'acier (son rôle est de renforcer la couche passive initialement formée par la forte alcalinité). Une diminution de la valeur Q_f est repérée liée à la capacité diélectrique du film qui provoque l'augmentation de l'épaisseur de ce dernier. (Fazayel, et al., 2018)

On remarque en présence de l'inhibiteur que les valeurs de Q_f sont faibles et les valeurs du coefficient n_f aussi, ceci est la conséquence de l'épaississement du film protecteur et à l'augmentation de son homogénéité (Diamanti, et al., 2015).

Lorsque la surface de l'acier est dans une solution alcaline, il se forme sur cette surface une couche protectrice. La présence de l'inhibiteur EDTA la renforce par la formation d'un film passif qui la rend plus stable et moins conductrice. Donc l'inhibiteur EDTA réduit fortement le processus de corrosion et augmente l'efficacité inhibitrice.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) montrent que la concentration de 0,2M/l de EDTA peut être optimale avec une efficacité inhibitrice de l'ordre de 89%.

4.3 Isothermes d'adsorption

4.3.1 Isotherme de Langmuir.

Tableau 4.2 : Résultats des paramètres de Langmuir d'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l'EDTA

C (mol)	C/ θ	K_{ads}	ΔG (Kj/mol)
0,10	0,15	12,82	-16,274
0,15	0,18		
0,20	0,22		

La figure 4.4 représente la courbe d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Langmuir, elle est sous forme de droite sa pente nous permet d'estimer K_{ads} .

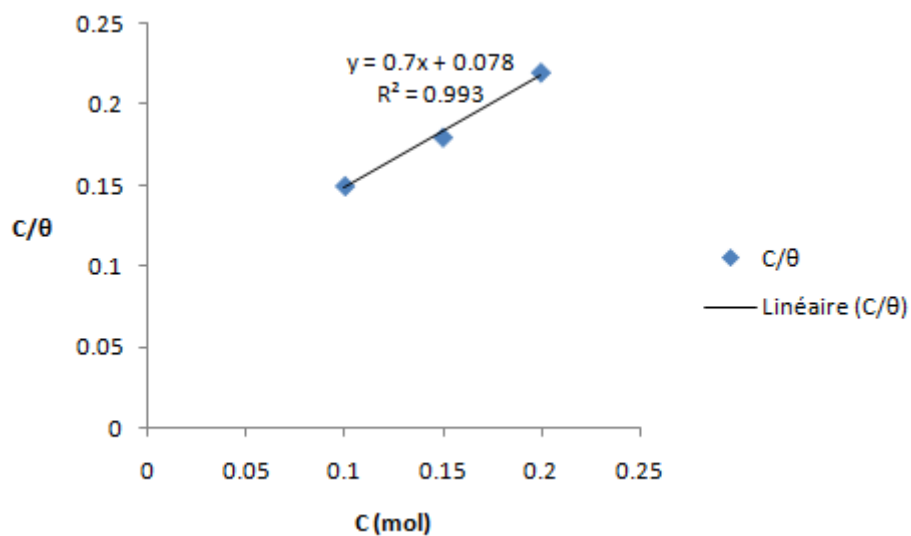


Figure 4.4 : Isotherme d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Langmuir

4.3.2 Isotherme de Temkin :

Tableau 4.3 : les résultats des paramètres de Temkin d'un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l'EDTA

C(mol/l)	Log(C)	θ	K_{ads}	a	ΔG (Kj/mol)
0,10	-1	0,67	87,75	-1.61	-21,036
0,15	-0,82	0,81			
0,20	-0,69	0,89			

La figure 4.5 représente la courbe d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Temkin. Elle se présente sous la forme d'une droite dont la pente nous permet d'estimer le K_{ads} le coefficient d'attraction a.

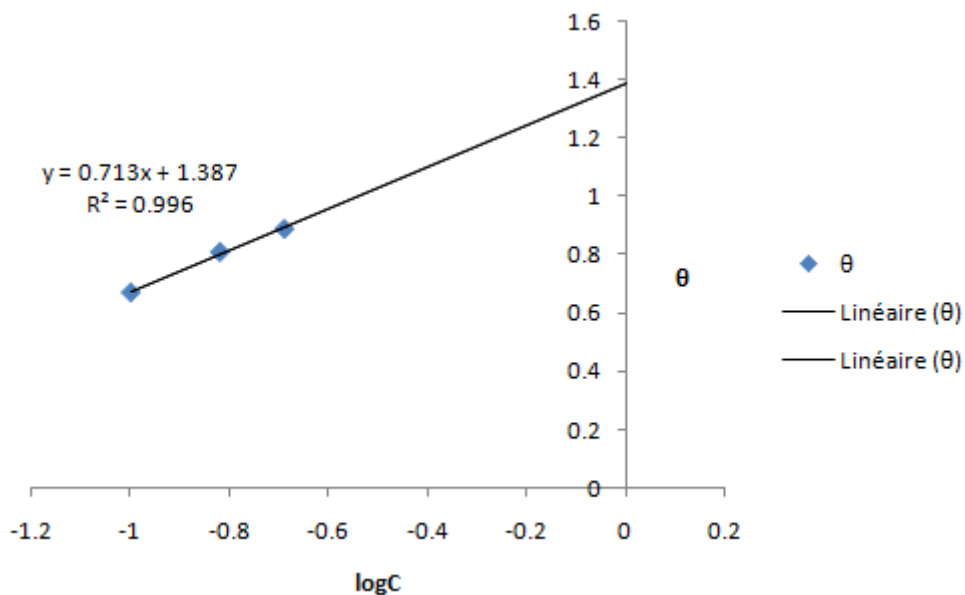


Figure 4.5 : Isotherme d’adsorption de l’inhibiteur selon le modèle de Temkin.

4.3.3 Isotherme de Freundlich :

Tableau 4.4 : les résultats des paramètres de Freundlich d’un acier placé dans des solutions à différentes concentrations de l’EDTA

C(mol)	Ln(C)	Ln(θ)	K _{ads}	n	ΔG (Kj/mol)
0,10	-2,30	-0,40	1,73	0,405	-9,95
0,15	-1,89	-0,21			
0,20	-1,60	-0,116			

La figure 4.6 montre la courbe d’adsorption de l’inhibiteur selon le modèle de Freundlich, elle est sous la forme d’une droite dont la pente nous permet d’estimer le K_{ads} et l’intensité d’adsorption n.

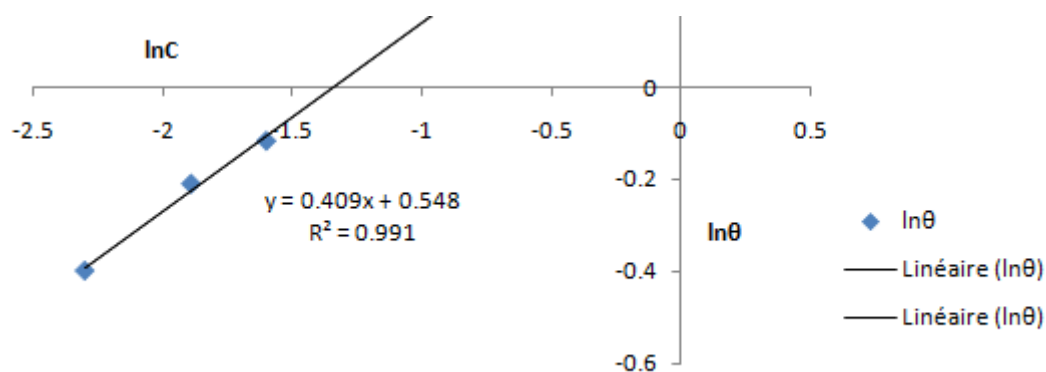


Figure 4.6 : Isotherme d'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Freundlich.

4.4 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES (K_{ads} ET ΔG)

Le Tableau 4.5 résume les différents paramètres obtenus à partir des différentes isothermes d'adsorption, il nous montre que le modèle Temkin offre le plus grand coefficient $R^2=0,996$, alors EDTA est fixé sur la surface de l'acier selon ce modèle. Les valeurs négatives de ΔG indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. ΔG est de l'ordre -20 kJ mol^{-1} alors la réaction d'adsorption est spontanée et de type physique. La valeur du coefficient d'attraction (a) est négative pour l'isotherme Temkin ce qui indique une répulsion de l'EDTA sur le métal.

a : le coefficient d'attraction

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

$a < 0$ cela indique que il y a une répulsion

Tableau 4.5 : Paramètres d'adsorption du «EDTA » extraits par les différents modèles.

Isotherme	R^2	K_{ads}	a ou n	ΔG
Langmuir	0,993	12,82	—	-16,274
Temkin	0,996	87,75	-1.61	-21,036
Freundlich	0,991	1,73	0,405	-9,95

4.5 CONCLUSION :

Les essais électrochimiques, effectués sur l'EDTA dans un milieu simulant les pores du béton contaminé avec 3 % de NaCl, ont montré une efficacité inhibitrice de 89% pour une concentration de 0,2M/l.

Les modèles des isothermes présentés tel que (Langmuir, Temkin et Freundlich) nous ont permis de comprendre la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Le modèle qui ajuste le mieux le phénomène est le modèle de Temkin.

A travers l'étude de différents types d'isothermes d'adsorption, les paramètres obtenus montrent que l'enthalpie libre d'adsorption ΔG suggère qu'il s'agit d'une adsorption physique.

CONCLUSION GENERALE

A travers ce travail de recherche effectué dans le laboratoire EOLE, nous avons d'une part acquis plusieurs notions sur les mécanismes de dégradation liés à la corrosion des armatures dans les milieux marins et nous a permis de connaître d'autre part, les solutions appropriées pour améliorer la durabilité des structures en béton armé en atténuant le phénomène de la corrosion.

En analysant les différents travaux effectués sur les produits carboxylates comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans un milieu alcalin ou neutre, on a pu conclure qu'il offre un très bon effet inhibiteur. Ces produits se fixent par chimisorption sur l'acier en formant ainsi un film protecteur de forte liaison, le protégeant contre l'effet des chlorures présents dans les milieux agressifs.

Nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques: le potentiel à circuit ouvert (OCP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour tester l'utilisation d'un inhibiteur type carboxylate (EDTA) sur un acier de type XC38, en milieu alcalin simulant les pores du béton contenant une concentration de 3% de NaCl. Ces deux méthodes peuvent nous donner beaucoup d'informations sur la fixation des molécules inhibitrices sur la surface métallique.

Les essais électrochimiques nous ont montré que l'ajout de l'EDTA à 0,2M/l a donné une efficacité inhibitrice de 89%. Différents modèles des isothermes (Langmuir, Temkin et Freundlich) testés nous ont permis de comprendre que le modèle qui ajuste le mieux le phénomène est le modèle de Temkin. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG obtenue suggère qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Perspectives d'études :

- Etudier les propriétés inhibitrices de l'EDTA en utilisant les méthodes électrochimiques à différentes températures dans des solutions simulant les pores du béton.
- Faire une étude de la cinétique de corrosion en utilisant la méthode de spectroscopies d'impédance (EIS).
- Etudier la compatibilité de l'EDTA avec les matériaux cimentaires.
- Etudier les propriétés inhibitrices de l'EDTA pour les aciers plongés dans une matrice cimentaire (mortiers et bétons).

BIBLIOGRAPHIE

Almobarak, N. A., et al. 2014.CARBOXYLIC ACIDS: PITTING CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL IN ALKALINE MEDIUM AND IN THE PRESENCE OF CHLORIDES. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014, Vol. 50, 2, pp. 170-178.

Al-Sodani, K. A. A., et al. 2017. Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration. *Construction and Building Materials*. 2017, Vol. 163, pp. 97-112.

Audisio, S. et Béranger, G. 2010.*Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. Lyon, France : METIS LyonTech, 2010.

Azooz, R. E. et Kamal, S. M. 2019.Corrosion and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Red Sea Water by EDTA. *Journal of Material Sciences & Engineering Journal of Material Sciences & Engineering*. 2019, Vol. 8, 2, pp. 1-7.

Barbalat, M. 2012.*Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées*. Thèse de Doctorat : Université La Rochelle, France, 2012. p. 195.

Bommersbach, P. 2005.*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques*. Thèse de Doctorat : INSA Lyon, France, 2005.

Bouali. 2018.*Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications*. Thèse de Doctorat : Université de Lorraine, Nancy, France, 2018.

Chakri, S. 2016.*Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*. Thèse de Doctorat : Université Pierre et Marie Curie, France, 2016.

Diamanti, M.V., et al. 2015.Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete. *Corrosion Science*. 2015, Vol. 100, pp. 231-241.

Duong, N. T., et al. 2018. Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2018, Vol. Volume 124, pp. 256-266.

Fazayel, A.S., Khorasani, M. et Sarabi, A.A. 2018.The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *applied surface science*. 2018, Vol. 441, pp. 895-913.

Hassoune, M. 2018.*Amorçage de la corrosion des armatures dans le béton exposé au milieu marin : prédiction et prévention par inhibition*. Thèse de Doctorat : Tlemcen, Algérie, 2018.

Mai-Nhu, J. 2015.*Corrosion des armatures : intérêt des inhibiteurs de corrosion et méthodologies pour le suivi durant la vie de l'ouvrage*. Épernon : CERIB, 2015. rapport d'étude et de recherche.

Nakamoto, K. 1986.*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley. New York : s.n., 1986. pp. pp. 231-233.

Normand, B., et al. 2004.*Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechnique : Lyon, France, 2004. p. 775.

Robital. 2005.*Corrosion et dégradation des matériaux métalliques:comprehention des phenomènes et application dans l'industrie petroliere et des procédés*. Edition TECHNIP : Paris, France, 2005. p. 304.

Sail, L. 2013.*ETUDE DE LA PERFORMANCE D'INHIBITEURS DE CORROSION A BASE DE PHOSPHATE POUR LES CONSTRUCTIONS EN BETON ARME*. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID. TLEMCEM : s.n., 2013. Thèse de Doctorat.

Somers, A.E., et al. 2016. Recent Developments in Environment-Friendly Corrosion Inhibitors fors Mild Steel. *Journal of the indian institute of science*. 2016, Vol. 96, 4, pp. 285-292.

Sylvain. 2017.*Caractérisation de l'état de corrosion des aciers dans le béton par cartographie de potentiel*. École doctorale Mécanique, énergétique, génie civil et procédés : Toulouse, France, 2017.

Videla. 1996. Manual of Biocorrosion. Boca Raton,New Yourk,London,Tokyo : s.n., 1996. Vol. 53, p. 100.

Zhiyong, L., Y, Lei et L., Qingzhong. 2015. Synergic Mechanism of an Organic Corrosion Inhibitor for preventing carbon steel corrosion in chloride sodium. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*. 2015, Vol. 30, 2, pp. 325-330.

