

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

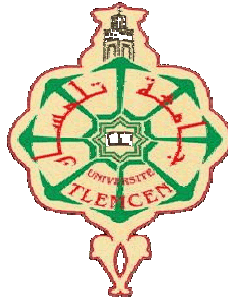
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد- تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd- Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



## MEMOIRE

De MASTER en GENIE CIVIL

Spécialité : Structures

Présenté par :

BENYAHIA TANI Ikram

BENMANSOUR Choukria Chikhia

**Techniques d'Application des inhibiteurs de  
corrosion dans le béton : Analyse et  
perspectives**

Soutenu Juillet 2021, devant le jury composé de :

Mr A.BEZZAR

Professeur

Univ. Tlemcen

Président

Mr B. TOUIL

MCB

Univ. Saida

Examineur

M<sup>me</sup>L. SAIL

Professeur

Univ. Tlemcen

Encadrante

Année universitaire : 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

**Citation :**

*« Un des propres du génie est de négliger aucun  
détail, infime ou ennuyeux »*

*Jean Ductourd*

## Remerciement

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail et de nous avoir permis d'arriver à ce stade.*

*Nous tenons à remercier particulièrement notre directrice de mémoire, Pr : Latefa SAIL, qui a été toujours disponible durant toute la réalisation de ce Mémoire, sans elle, on n'aurait jamais pu arriver à ce stade, Nous la remercions pour ses conseils, ses orientations et ses efforts et son soutien pour superviser ce travail, et savoir partager son expérience pour commencer et terminer ce travail.*

*Nous remercions également Professeur BEZZAR Abdelillah d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Ensuite, nous remercions Docteur TOUIL.B d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail avec beaucoup d'intérêt.*

*Nous exprimons également notre profonde gratitude à tous les enseignants de l'Université Abou bekr Belkaid, en particulier ceux du département de génie civil.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.*

*Nous dédions ce modeste travail  
à la mémoire de nos chers pères.*

## *Dédicaces Ikram*

### ***A l'âme de mon PAPI d'Amour.***

*Ce travail est dédié à mon père, qui nous a quitté pour un monde meilleur, que dieu bénisse son âme. PAPI mon premier amour, mon meilleur ami qui ma toujours poussé et motivé dans mes études.*

*Mon chemin depuis le temps, ma lumière dans le sombre, mon cher papi d'amour sachez là ou vous êtes dans le paradis que j'ai pu enfin réaliser un de tes rêves dont tu as toujours rêvé alors soyez fière de ta fille cher papa et repose en paix ...*

*J'espère que, du monde qui est sein maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme, puisse Dieu tout Puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

### ***A ma chère Maman.***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous m'avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie*

***Je dédie A ma chère sœur Hanane et son fiancé Ahmed, mes chers frères Anis, Mohamed et son épouse Rania, mes chers Cousins, et mes Grand-Mères pour leur soutien, leur disponibilité, et leur aide tout au long de ce travail.***

*Je dédie aussi A mon cher oncle BOUCHAOUR Azzedine qui m'a aidé professionnellement grâce à son profile dans le génie civil.*

### ***A toutes les personnes de ma grande famille.***

*Et sans oublier mes meilleures amies Sarah, Hind et Nihel pour l'aide et le soutien moral.*

*Et A mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation*

## Dédicaces

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

*Je tiens à dédier ce modeste travail en premier lieu à l'âme de mon père mon très cher papa qui m'a toujours soutenu et m'a toujours souhaité toute la réussite du monde qu'Allah le tout puissant le recueille au paradis avec ses fidèles et bénisse son âme ;*

*A ma très chère maman, à qui je ne peux exprimer mon amour mon respect mes remerciements pour sa présence son soutien son sacrifice et ses bénédictions, qu'Allah le tout puissant te garde pour nous et te donne une très longue vie pleine de bonheur et de bonne santé ;*

*A mes chères sœurs Soumia, Zoubida, Farah et à mon chère frère le chouchou Sidi Mohammed ;*

*A l'âme de Ismat ;*

*A ma chérie Leila et ses fils ;*

*A mes chères nièces Anfel, Imene, Asmaa, Meriem et Hadjer ;*

*A mes chers beaux-frères Kamel, Fassine et Hamza ;*

*A mes cousins Omar, Nihed, Rihem, Nazouha, Houcine, Hafeda et Phikha ;*

*A ma grand-mère qui m'a toujours aidé par ses bénédictions ;*

*A toute la famille Benmansour et ses proches particulièrement HassarAbderrezak*

*A mes amies Bouchra, Phahinez, Zohra, Rachida, Imene, Ikram, Houda Raouia et à toute la promo du génie civil ;*

*Et à tous qui m'ont aidé de loin ou de près pour effectuer ce projet.*

**Choukria**

# Résumé

La corrosion des armatures est l'une des pathologies conduisant à la dégradation des ouvrages en génie civil, elle est à l'origine d'un grand nombre de surcoûts liés à la maintenance des ouvrages en béton armé. Il est donc important d'adopter une logique préventive en tentant d'inhiber les effets de cette maladie, retardant ainsi le vieillissement de ces structures.

Le but de ce travail est de rassembler les différentes techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton armé, qui peuvent aider à évaluer ou détecter la corrosion afin de minimiser les dommages causés par cette pathologie.

Nous avons passé en revue les connaissances de base liées à la corrosion structurelle des armatures ainsi qu'aux techniques de protection récemment connues dont l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Deux modes d'inhibition de la corrosion sont souvent utilisés, soit sous forme d'adjuvants mélangés à l'eau de gâchage ou à la masse du béton frais, soit sur béton durci par des techniques d'imprégnation de surface (inhibiteurs de migration).

L'introduction des inhibiteurs de corrosion repose sur la nature de ces produits, chimique ou vert, dans cette optique, nous avons cité les modes d'extraction des inhibiteurs verts à travers des travaux de la littérature.

Afin d'évaluer l'efficacité des produits inhibiteurs, nous avons également exposé les méthodes électrochimiques et gravimétriques.

**Mots clés :** Adjuvant, Armatures, Béton, Inhibiteur de corrosion, Imprégnation, Méthode d'évaluation.



# Abstract

The corrosion of reinforcements is one of the pathologies leading to the degradation of civil engineering structures; it is at the origin of a large number of additional costs linked to the maintenance of reinforced concrete structures. It is therefore important to adopt a preventive logic by trying to inhibit the effects of this disease, thus delaying the aging of these structures.

The aim of this work is to bring together the different techniques for applying corrosion inhibitors in reinforced concrete, which can help to assess or detect corrosion in order to minimize the damage caused by this pathology.

We have reviewed the basic knowledge related to structural corrosion of reinforcement as well as recently known protection techniques including the use of corrosion inhibitors.

Two modes of corrosion inhibition are often used, either in the form of admixtures mixed with the mixing water or with the mass of fresh concrete, or on concrete hardened by surface impregnation techniques (migration inhibitors).

The introduction of corrosion inhibitors is based on the nature of these products, chemical or green, so that, we have cited the methods of extraction of green inhibitors through works in the literature.

In order to evaluate the effectiveness of inhibitor products, we also exposed electrochemical and gravimetric methods.

**Keywords:** Admixture, Reinforcement, Concrete, Corrosion inhibitor, Impregnation, Evaluation methods.

## ملخص

يعد تآكل حديد الخرسانة من بين الأسباب التي تؤدي إلى تدهور هياكل الهندسة المدنية، فهو مصدر عدد كبير من التكاليف الإضافية المرتبطة بصيانة الهياكل الخرسانية المسلحة. لذلك من المهم اعتماد منطوق وقائي من خلال محاولة منع آثار هذه الظاهرة، وبالتالي تأخير شيخوخة هذه الهياكل .

الهدف من هذا العمل هو الجمع بين التقنيات المختلفة لتطبيق مثبطات التآكل في الخرسانة المسلحة، والتي يمكن أن تساعد في تقييم أو اكتشاف التآكل لتقليل الضرر الناجم عن هذه الظاهرة .

لقد راجعنا المعارف الأساسية المتعلقة بالتآكل الهيكلي لحديد الخرسانة وكذلك تقنيات الحماية المعروفة مؤخرًا بما فيها استخدام مثبطات التآكل .

غالبًا ما يتم استخدام طريقتين لتثبيط التآكل، إما في شكل مواد مضافة ممزوجة بماء الخلط أو مع مزيج الخرسانة الطازجة، أو على الخرسانة الصلبة بتقنيات التشريب السطحي (مثبطات متنقلة) .

يتعمد إدخال مثبطات التآكل على طبيعة هذه المواد، كيميائية أو خضراء، في هذا الصدد، لقد استشهدنا بطرق استخلاص المثبطات الخضراء من خلال عدة بحوث .

من أجل تقييم فعالية المثبطات، عرضنا أيضًا الطرق الكهروكيميائية وقياس الجاذبية .

**الكلمات المفتاحية:** الخلط، التسليح، الخرسانة، مانع التآكل، التشريب، طريقة التقييم.

## **Liste des figures**

### **Chapitre -1-**

<b>Figure 1.1 :</b> Armatures en état de passivation dans le béton.....	6
<b>Figure 1.2 :</b> Progression de la carbonatation.....	7
<b>Figure 1.3 :</b> Carbonatation du béton.....	8
<b>Figure 1.4 :</b> Corrosion induite par les chlorures dans un béton non fissuré.....	9
<b>Figure 1.5 :</b> L'accumulation des produits de corrosion et l'éclatement de l'enrobage.....	10
<b>Figure 1.6 :</b> application de l'hydrofuge.....	13
<b>Figure 1.7:</b> Revêtement anticorrosion.....	13
<b>Figure 1.8:</b> Protection de l'acier par revêtement de zinc.....	14
<b>Figure 1.9:</b> Application de lasure sur toiture en béton.....	15
<b>Figure 1.10:</b> Action des inhibiteurs de corrosion.....	18
<b>Figure 1.11:</b> la protection cathodique par courant imposé.....	21
<b>Figure 1.12:</b> Protection cathodique par anodes sacrificielles.....	22
<b>Figure 1.13:</b> Procédé de ré alcalinisation.....	23
<b>Figure 1.14:</b> Application des inhibiteurs migrateurs.....	25

### **Chapitre -2-**

<b>Figure 2.1:</b> Action de l'inhibiteur migrateur dans le béton.....	48
--	----

### **Chapitre -3-**

<b>Figure 3.1 :</b> Organigramme d'introduction des inhibiteurs de corrosion.....	54
<b>Figure 3.2 :</b> Montage du chauffage au reflux.....	62
<b>Figure 3.3 :</b> Schéma du principe de la technique d'hydro distillation.....	65
<b>Figure 3.4:</b> Montage d'extraction par entrainement à la vapeur.....	66
<b>Figure 3.5:</b> Montage d'extraction par soxhlet.....	67
<b>Figure 3.6:</b> Schéma du procédé d'hydrodiffusion.....	67
<b>Figure 3.7:</b> Technique d'extraction par CO <sub>2</sub> supercritique.....	68

**Figure 3.8:** Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes.....69

#### **Chapitre -4-**

**Figure 4.1 :** Organigramme décrivant les mesures électrochimiques.....85

**Figure 4.2 :** Schéma d'une cellule électrochimique.....86

**Figure 4.3 :** Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure utilisé au laboratoire.....87

**Figure 4.4 :** Instruments de mesure du potentiel de corrosion.....88

**Figure 4.5 :** Tracé des courbes de polarisation (droite de Tafel).....89

**Figure 4.6 :** Illustration schématique du montage pour la mesure du volume d'hydrogène dégagé.....96

## **Liste des Tableaux**

### **Chapitre -2-**

Tableau 2.1 : différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux dans différents milieux acides.....35

### **Chapitre -3-**

Tableau 3.1 : Techniques d'application des inhibiteurs de corrosion.....73

## Liste de nomenclature

A	Affinité électronique
A	Aire
D	Densité de l'acier
E	Potentiel
E <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion
EI ou E <sub>I<sub>Rct</sub></sub> ou ELG	Efficacité inhibitrice
I	Courant stationnaire
I	Potentiel d'ionisation
I <sub>0</sub>	Densités de courant de corrosion en absence de l'inhibiteur
I <sub>corr</sub>	Densité du courant de corrosion
I <sub>inhib</sub>	Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur
M1	Masse de l'échantillon au début de l'essai
M2	Masse de l'échantillon à la fin de l'essai
R <sub>ct0</sub>	Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteurs
R <sub>ct</sub>	Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteurs
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation
S	Surface de l'acier exposée
t ou T	Temps d'immersion dans la solution
V <sub>0</sub>	Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur
V <sub>inhib</sub>	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur
V <sub>Ht</sub> <sup>0</sup>	Volume d'hydrogène dégagé au moment "t" pour une solution en absence d'inhibiteurs
V <sub>Ht</sub> <sup>1</sup>	Volume d'hydrogène dégagé au moment "t" pour une solution en présence d'inhibiteurs

$W$	Perte de masse
$Z(\omega)$	Impédance
$\Delta E$	Energie de gap
$\Delta I$	Courant sinusoïdal
$\Delta M$ ou $V_{corr}$	Vitesse de corrosion
$\Delta N$	Nombre d'électrons transférés
$\omega$	Indice global d'électrophilicité
$\omega$	Pulsation
$\Phi$	déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel
$\chi$	Electronégativité absolue
$\chi_{Fe}$	Electronégativité absolue du fer
$\chi_{inh}$	Electronégativité absolue de la molécule inhibitrice
$\mu$	Moment dipolaire
$\eta_{Fe}$	Duretés globales du fer
$\eta_{inh}$	Duretés globales de la molécule inhibitrice
$\eta$	Dureté globale
$\sigma$	Mollesse

# Table de matières

<b>Remerciements</b> .....	i
<b>Dédicaces</b> .....	ii
<b>Résumé</b> .....	v
<b>Liste des figures</b> .....	viii
<b>Liste des tableaux</b> .....	x
<b>Liste de nomenclature</b> .....	xi
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre -1-Notions sur la corrosion des armatures dans le béton</b>	
1.1 Introduction .....	5
1.2 Aperçu sur la corrosion des armatures dans le béton.....	5
1.2.1 Définition.....	5
1.2.2 La carbonatation.....	7
1.2.3 Action des chlorures.....	9
1.2.4 Effets de la corrosion.....	10
1.3 Remèdes adaptés contre la corrosion des armatures dans le béton.....	11
1.3.1 Les Moyens préventifs.....	11
1.3.1.1 Les hydrofuges.....	12
1.3.1.2 Les revêtements et peintures anticorrosion.....	13
1.3.1.3 Les lasures.....	15
1.3.1.4 Les inhibiteurs de corrosion.....	15
1.3.2 Les Moyens de réfection.....	18
1.3.2.1 La réparation traditionnelle.....	19
1.3.2.2 Traitements électrochimiques .....	20
1.3.2.3 Les Inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	24
1.4 Conclusion.....	25
<b>Chapitre -2- Notions sur les inhibiteurs de corrosion.</b>	
2.1 Introduction.....	28



2.2 Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion.....	28
2.2.1 Définition.....	28
2.2.2 Historique.....	29
2.3 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	30
2.3.1 Conditions d'utilisation.....	30
2.3.2 Modes d'utilisation.....	30
2.4 Les Types d'inhibiteurs de corrosion.....	31
2.4.1 Inhibiteurs produits chimiques.....	31
2.4.1.1 Les inhibiteurs organiques.....	32
2.4.1.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	32
2.4.2 Les Inhibiteurs verts.....	33
2.4.2.1 Définition.....	33
2.4.2.2 Mode de fonctionnement.....	33
2.4.2.3 La biodégradabilité des inhibiteurs verts.....	34
2.4.2.4 Utilisation des inhibiteurs verts dans des milieux acides.....	35
2.5 Classes des inhibiteurs de corrosion.....	37
2.5.1 Selon leur mode d'action.....	37
2.5.1.1 Les inhibiteurs d'adsorption.....	37
2.5.1.2 Les inhibiteurs passivants.....	38
2.5.2 Selon la nature électrochimique du processus.....	39
2.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques.....	39
2.5.2.2 Les inhibiteurs cathodiques.....	39
2.5.2.3 Les inhibiteurs mixtes.....	40
2.6 Introduction des inhibiteurs de corrosion dans le béton : Etat de l'art.....	40
2.6.1. Les nitrites.....	41
2.6.2. Les Monofluorophosphates (MFP).....	42
2.6.3 Les inhibiteurs verts.....	42
2.7 Evolution de la recherche sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	43
2.8 Application des inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	48

2.8.1 L'influence de l'état de surface de l'acier.....	49
2.8.2 La pénétration du produit.....	49
2.8.3 La concentration minimale efficace au droit des armatures.....	49
2.9 Conclusion.....	50
<b>Chapitre -3- Modes d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton.</b>	
3.1 Introduction.....	53
3.2 Techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	54
3.2.1 L'adjuvantation.....	56
3.2.1.1 produit chimique.....	56
3.2.1.2 Produit vert.....	59
3.2.2 Imprégnation.....	68
3.2.2.1 Traitement des armatures.....	69
3.2.2.2 Imprégnation sur le béton durci.....	70
3.3 Conclusion.....	80
<b>Chapitre -4- Mesures des efficacités inhibitrices.</b>	
4.1 Introduction.....	82
4.2 Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	82
4.2.1 Les Mesures Gravimétrique.....	82
4.2.1.1 Définition.....	82
4.2.1.2 Principe des mesures gravimétriques.....	83
4.3 Les Méthodes électrochimiques.....	84
4.3.1 Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	87
4.3.2 La méthode de polarisation potentiodynamique.....	89
4.3.3 La voltamétrie cyclique.....	90
4.3.4 La Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	91
4.3.4.1 Principe.....	91
4.4 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT).....	93
4.4.1 Définition.....	93
4.4.2 Principe.....	93

4.5 Méthode d'évolution d'hydrogène.....	95
4.5.1 Définition.....	95
4.5.2 Objectif de la méthode.....	95
4.6 Conclusion.....	96
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>98</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>101</b>

# *Introduction Générale*

La corrosion des armatures dans le béton est la principale source de dégradation des structures réalisées dans les milieux marins ou les milieux humides, tout en réduisant leur durée de vie et rendant leur maintenance plus coûteuse.

Avant l'activité agressive des ions chlorures et la carbonatation qui abaisse la valeur du pH, l'acier est encore protégé par passivation due à un pH basique du béton ( $\text{pH} > 12,5$ ), et la vitesse de corrosion à cette étape est considérée comme négligeable. Lorsque l'interface acier/béton devient riche en ions chlorures (atteignant un seuil critique), l'alcalinité du béton autour de l'acier est réduite, détruisant ainsi la passivation de l'acier, entraînant une corrosion accélérée et l'éclatement de l'enrobage du béton.

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, plusieurs solutions peuvent être utilisées pour protéger l'armature de la corrosion : la protection par revêtements, la protection électrochimique ou l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion...etc. Ce dernier reste le mode de protection le plus couramment employé car il est simple d'utilisation et apporte de bons moyens de protection qui s'avèrent moins coûteuses.

D'une manière générale, les inhibiteurs peuvent être divisés en deux catégories : inorganiques ou organiques. De nombreux inhibiteurs contenant du nitrite et du chromate ont montré des résultats très intéressants pour empêcher la corrosion des barres d'acier ; Cependant, leur utilisation est limitée dans de nombreux pays en raison de leur toxicité pour la santé humaine et l'environnement ; par conséquent, l'utilisation de l'inhibiteur est conditionnée par certains paramètres, tels que la non toxicité, l'efficacité inhibitrice élevée, l'adhérence du film protecteur...etc.

Ce mémoire de fin d'étude traite les modes d'applications des inhibiteurs de corrosion, il est structuré en quatre chapitres :

- Le chapitre 1, résume des notions générales sur la corrosion des armatures dans le béton, les principaux moyens correctives appropriées pour

empêcher la corrosion des armatures dans le béton (les moyens préventifs, les moyens de réparation).

- Le chapitre 2, rassemble des notions générales sur l'inhibition de la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs pour lutter contre le phénomène de la corrosion des armatures dans le béton, les différents types (inhibiteurs produits chimiques ; les Inhibiteurs verts) et les différentes classes des inhibiteurs de corrosion (selon leur mode d'action ;selon la nature électrochimique du processus); ainsi que les activités de la recherche sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton.
- Le chapitre 3 a été consacré aux techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton (adjuvantation, imprégnation); les conditions d'utilisation de ces inhibiteurs ; ainsi que les modes d'extraction pour les inhibiteurs verts.
- Le chapitre 4 consiste à présenter les différentes méthodes usuelles d'évaluations de la corrosion émanant au calcul des efficacités de ces inhibiteurs en formant un film protecteur sur les barres d'aciers.

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

**Chapitre -1- :**

*Notions sur la corrosion des  
armatures dans le béton.*

## **1.1 Introduction :**

Les structures et ouvrages en béton armé sont soumises, dès leur plus jeune âge à des contraintes d'ordre mécanique (charges, sollicitations diverses externes ou internes, dont le vent, les variations de température, etc.) ou environnementales (atmosphère, eau de mer, etc.) [techniques-ingenieur.fr].

Leur durabilité est essentiellement liée au comportement particulier du matériau béton. Celui-ci réagit en effet sans cesse avec l'environnement : échanges hydriques, réactions chimiques, action du gaz carbonique (vieillessement naturel). Des désordres peuvent alors survenir.

Les phénomènes de corrosion des armatures sont les plus fréquents d'entre eux, et sont susceptibles de nécessiter des réparations importantes et assez coûteuses.

En effet, initialement, l'acier dans le béton est protégé à la fois par une couche de passivation, due à l'alcalinité du milieu, et par la qualité du béton d'enrobage. Cependant, la carbonatation, et les chlorures, induisent une passivation des armatures. Cela se traduit par l'apparition d'oxydes à caractère parfois expansif, amenant à la destruction du béton d'enrobage, puis à terme à la perte de propriétés mécaniques des structures.

La prévention devient alors essentielle. La bonne compréhension des mécanismes est nécessaire afin de mieux maintenir, diagnostiquer et réparer les structures en béton armé dégradées par la corrosion.

## **1.2 Aperçu sur la corrosion des armatures dans le béton :**

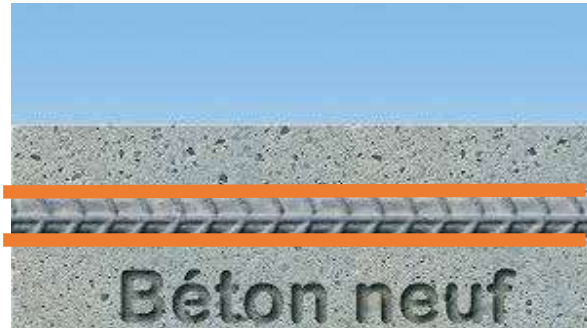
### **1.2.1 Définition :**

La corrosion des armatures dans le béton représente un phénomène chimique d'oxydation altérant la surface des armatures d'acier dû essentiellement aux caractéristiques du béton, soit à une trop grande porosité du béton, soit à un enrobage insuffisant et aussi au milieu environnant.

- Dans des conditions normales, les armatures enrobées d'un béton compact et non fissuré sont protégées naturellement des risques de corrosion par un phénomène de passivation qui résulte de la création, à la surface de



l'acier, d'une pellicule protectrice  $Fe_2O_3CaO$  dite de passivation (voir Fig.1.1). [Guiraud, 2018]



**Figure 1.1** : Armatures en état de passivation dans le béton [Gobain, 2018]

Cette pellicule est formée par l'action de la chaux libérée par les silicates de calcium sur l'oxyde de fer. La présence de chaux maintient la basicité du milieu entourant les armatures (l'hydratation du ciment produit une solution interstitielle basique de pH élevé de l'ordre de 12 à 13). Les armatures sont protégées tant qu'elles se trouvent dans un milieu présentant un pH basique.

- Deux principaux phénomènes peuvent dans certaines conditions détruire cette protection et initier la corrosion des armatures en acier :
  - La carbonatation du béton d'enrobage par l'adsorption du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère ;
  - La pénétration des ions chlorures, jusqu'au niveau des armatures.

La plus ou moins grande rapidité d'action de ces divers phénomènes est fonction de l'humidité ambiante, de la porosité du béton et de la présence de fissures qui favorisent la diffusion des gaz ou des liquides agressifs.

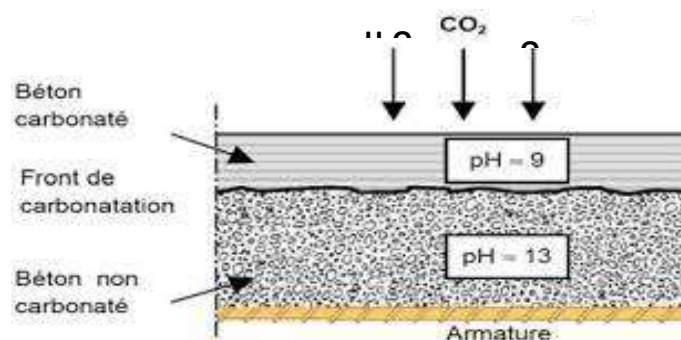
Le diagnostic des ouvrages affectés par une détérioration du béton d'enrobage recouvrant les armatures révèle que les dommages sont dus, dans la grande majorité des cas, à une épaisseur d'enrobage trop mince et/ou à un béton d'enrobage trop poreux et pas assez résistant.

### 1.2.2 La carbonatation

La carbonatation du béton par le gaz carbonique de l'air ( $\text{CO}_2$ ) est un phénomène naturel qui se produit lorsque plusieurs paramètres sont réunis à savoir l'humidité relative, présence du gaz carbonique et une structure en béton poreuse. Au cours de la prise et du durcissement, les ciments se combinent avec l'eau pour former des produits hydratés de caractère basique. Certains de ces produits [ $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] restent dissous dans la solution aqueuse interstitielle du béton (dont le pH est compris entre 12 et 13). Le gaz carbonique contenu dans l'air a tendance à se combiner avec les produits hydratés, en commençant par les bases alcalines dissoutes dans la solution aqueuse interstitielle, en particulier le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , selon une réaction produisant du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ (Eq.1):



Le milieu basique (pH 12 à 13) se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 9, n'assurant plus la protection des armatures et entraînant une dépasseivation de l'acier (destruction de la couche de passivation), ce qui développe une réaction d'oxydation à la surface des armatures. La progression de la carbonatation se fait de l'extérieur de l'ouvrage, en contact avec l'air ambiant, vers l'intérieur. [Guiraud, 2018]. (Voir Fig. 1.2 et Fig. 1.3)



**Figure 1.2** : Progression de la carbonatation [Oxand, 2002]



**Figure 1.3** : Carbonatation du béton[Made, 2007]

- Dans un premier temps, la vitesse de propagation est ralentie par la formation des carbonates qui colmatent partiellement la porosité. Elle diminue donc avec la profondeur atteinte.
- Dans un second temps, la carbonatation a pour conséquence une neutralisation (chute du pH de la solution interstitielle) du milieu de protection des armatures, qui peuvent alors s'oxyder.

L'humidité relative de l'air joue, en particulier, un rôle important : la vitesse de carbonatation est maximale pour une humidité relative de l'ordre de 60 %, pratiquement nulle en atmosphère sèche ou pour des bétons complètement saturés en eau. La cinétique et la profondeur de carbonatation d'un béton sont donc fonction de sa composition, de sa structure poreuse, de la classe d'exposition et de l'humidité relative dans laquelle est situé l'ouvrage. Elle dépend aussi de la concentration en dioxyde de carbone et de la température de l'atmosphère environnant. Ces paramètres hygrométriques déterminent l'évolution de la carbonatation au sein de la structure en béton armé et ainsi jouent sur la durabilité de l'ouvrage.

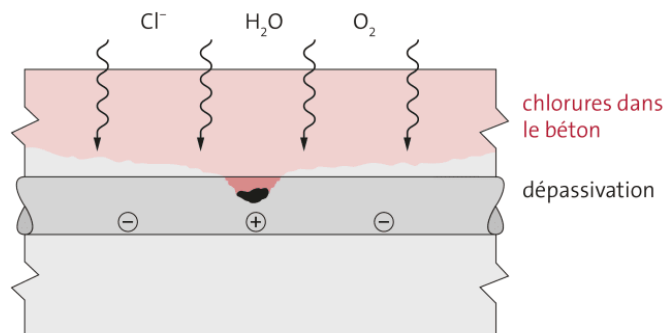
En outre, les paramètres intrinsèques du béton ont aussi une influence sur la résistance de ce dernier aux agents agressifs extérieurs. L'augmentation de la compacité du béton est obtenue en particulier en réduisant le rapport E/C. Ce rapport conditionne la perméabilité du béton donc l'interconnexion du réseau poreux et par conséquent, la vitesse ainsi que la possibilité de diffusion des gaz et

des ions dans le béton. Une cure prolongée permet d'augmenter la résistance du béton à la pénétration du dioxyde de carbone en améliorant les propriétés de surface du béton, plusieurs études ont été menées dans ce contexte en étudiant l'influence de la durée de cure sur la durabilité du béton [Balayssac et al, 1997].

### 1.2.3 Action des chlorures :

L'action des chlorures est spécifique à certains environnements dans lesquels peut se trouver le béton comme les ouvrages soumis aux sels de déverglaçage ou situés en site maritime (zone de marnage, surfaces soumises aux embruns).

Les ions chlorures peuvent pénétrer par diffusion ou migrer par capillarité à l'intérieur du béton, franchir la zone d'enrobage, atteindre les armatures, et provoquer des corrosions (par mécanisme de dissolution du métal suivant une réaction d'oxydoréduction), elle se manifeste par piquûres sur la surface de l'acier, ce qui provoque la fragilité et la perte de résistance du métal (voir Fig.1.4).



**Figure 1.4 :** Corrosion induite par les chlorures dans un béton non fissuré  
[Holcim, 2019]

La vitesse de pénétration des chlorures dépend aussi de la porosité du béton. Elle décroît lorsque le rapport eau/ciment diminue.

La corrosion s'amorce dès que la teneur en chlorures au niveau des armatures atteint un certain seuil de dépassivation. Ce qui est appelé généralement seuil critique, il est fonction du pH de la solution interstitielle et de la teneur en oxygène au niveau des armatures ; il est de l'ordre de 0,4 à 0,5 % par rapport au

poids du ciment. Il peut aussi être exprimé par le rapport  $[CL^-]/[OH^-]$ , lorsqu'il est compris entre 0,6 et 1, l'amorçage de la corrosion est déclenché. Il est atteint plus rapidement si le béton est carbonaté.

#### **1.2.4 Effets de la corrosion :**

Le développement de la corrosion des armatures peut provoquer par accumulation des produits de corrosion des gonflement qui engendrent une poussée sur le béton d'enrobage (les oxydes de fer étant plus volumineux que l'acier, ils génèrent des contraintes internes dans le béton qui peuvent être supérieures à sa résistance du béton) et donc une altération de l'aspect extérieur de l'ouvrage (éclatements localisés, formations de fissures, formations d'épaufrures, apparitions en surface de traces de rouille et éventuellement mise à nu des armatures) entraînant une réduction de la section efficace de l'armature et de son adhérence au béton (voir Fig.1.5).



**Figure 1.5 :** L'accumulation des produits de corrosion et l'éclatement de l'enrobage [technichem.be]

En règle générale, dans des milieux peu agressifs, les enrobages et les caractéristiques des bétons (compacité, homogénéité, résistance) préconisés sont suffisants pour garantir la protection naturelle des aciers durant la durée de service escomptée de l'ouvrage. Toutefois, des défauts d'enrobage, des bétons mal

vibrés et de ce fait trop poreux, ou des milieux très agressifs, risquent de conduire à une dégradation prématurée de l'armature en acier.

L'optimisation des performances du béton et de l'enrobage des armatures constitue un facteur de progrès essentiel pour assurer la durabilité des ouvrages.

### **1.3. Remèdes adaptés contre la corrosion des armatures dans le béton :**

Le béton est généralement lié à l'acier (acier au carbone), ce qui augmente sa résistance à la traction et à la flexion, on l'appelle donc béton armé.

Afin de réduire les problèmes de corrosion, il est recommandé d'utiliser des matériaux renforcés résistants à la corrosion (galvanisé, acier inoxydable ou matériaux composites).

En outre, il faut prévenir la pénétration des ions chlorures par l'emploi de béton plus imperméable (BHP). Une série de traitements est préconisée contre l'effet de corrosion des armatures dans le béton.

#### ***1.3.1 Les Moyens préventifs:***

Les techniques électrochimiques permettent la ré-alcalinisation du béton carbonaté, l'élimination des ions chlorure et l'injection de nanoparticules. Des systèmes éprouvés de prévention cathodique pour injecter du courant afin de supprimer la corrosion ont également été développés pour de nouvelles structures en béton armé.

Des bétons carbonatés et des bétons contaminés par les ions chlorures peuvent subir des traitements préalables comme les systèmes de prévention cathodique pour les structures réalisées en milieux marins.

L'objectif des nouvelles technologies est d'éliminer les ions chlorures du béton et d'augmenter le pH. Elles conduiront à une solution permanente en comblant les pores, ce qui évitera la pénétration des ions chlorure et/ou de CO<sub>2</sub> depuis l'environnement, et améliorera les propriétés mécaniques du béton.

Parmi les moyens préventifs contre la corrosion des armatures dans le béton, on peut agir soit sur le béton ou l'armature ou bien les deux en même temps, on distingue :

### 1.3.1.1 Les hydrofuges :

- L'hydrofuge est un produit de traitement conçu pour protéger les matériaux de l'humidité. Le produit hydrofuge est appliqué en plusieurs couches de peinture, qui peuvent pénétrer profondément dans les pores du substrat et empêcher la pénétration de l'eau.

Il existe différents types d'agents imperméabilisants pour les murs intérieurs et extérieurs, les surfaces horizontales et même sur le toit, de sorte que le revêtement puisse être imperméabilisé tout en rendant le revêtement respirant. Non filmogène, l'hydrofuge ne forme pas de pellicule en surface, mais il rendra l'eau et les impuretés plus facilement perdues, ce qui est bénéfique pour maintenir la surface traitée (Fig.1.6).

Le traitement hydrofuge possède également des propriétés antibactériennes, anti-algues et antifongiques, permettant de résoudre de nombreux défauts liés à des problèmes d'humidité, comme la croissance de mousse ou d'algues sur le toit ou les murs d'une construction.[Alain, 2015]

- Il existe deux types d'hydrofuge :
  - a- la phase à base de solvant peut être utilisée pour les méthodes de traitement plus anciennes, mais elle n'est pas recommandée pour une utilisation sur des supports alcalins et s'avère nocive;
  - b- la phase à base d'eau, peut être utilisée sur un revêtement humide et sur un ciment frais. Cependant, il est impossible de l'utiliser sur un substrat qui a été préalablement traité avec un produit hydrofuge. [Alain, 2015]
- Les hydrofuges sont généralement utilisés pour traiter les problèmes d'humidité ou à titre préventif pour protéger la surface des agressions

extérieures. Avant d'utiliser le produit hydrofuge, les fissures et les trous du parement doivent être obstrués.



**Figure 1.6:** application de l'hydrofuge [Alain, 2015]

### **1.3.1.2 Les revêtements et peintures anticorrosion:**

#### **1.3.1.2.1 protection par revêtement non métallique :**

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre l'oxygène de l'air, l'eau et le métal, ce qu'on réalise par : peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant et passivant. L'inconvénient majeur de ces procédés est lié au phénomène de corrosion par aération différentielle lorsque le métal est mis à nu. (Voir Fig. 1.7).



**Figure 1.7:** Revêtement anticorrosion [ERSIGROUP, 2017]

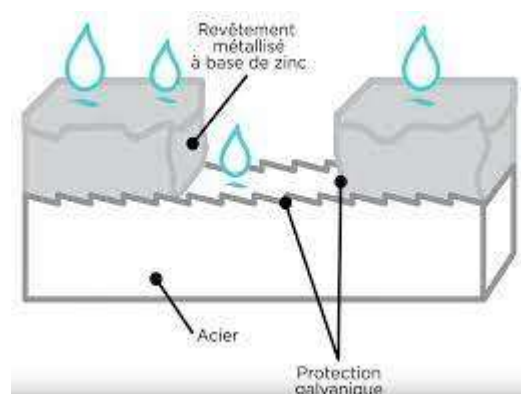


### 1.3.1.2 Protection par revêtement métallique :

On dépose une couche d'un autre métal de potentiel électrochimique inférieur au métal qu'il doit protéger. Dans le cas de la protection de l'acier, c'est le zinc qui fut le premier matériau utilisé.

Au contact de l'atmosphère, il se recouvre d'une couche protectrice passivante et stable. Ce métal se distingue par sa très faible vitesse de corrosion, le zinc assure en outre la protection électrochimique de l'acier par effet cathodique (pouvoir sacrificiel) en cas de rupture du revêtement. Ce dépôt peut être réalisé:

- soit par électrolyse (électro-zingage par exemple) ;
- soit par immersion dans un bain de métal fondu, à 450° C, il se forme un alliage Zn-Fe en surface;
- soit par pulvérisation d'un métal d'apport à l'état fondu : procédé de métallisation (Al, Zn, AL/Zn, ou autre métal ou alliage de métaux);
- soit par pulvérisation d'une peinture primaire riche en Zinc (PRZ). Pour obtenir l'appellation (PRZ) qui devra contenir plus 80 % en masse de zinc; le liant pourra être organique ou inorganique.(Voir Fig. 1.8)



**Figure 1.8:** Protection de l'acier par revêtement de zinc [Ampleman, M., 2016]

### 1.3.1.3 Les lasures :

Les lasures représentent un système d'étanchéité du béton, elles apportent une coloration, tout en étant transparentes et en valorisant la matière du béton.

Les lasures protègent le béton, facilitent le ruissellement de l'eau, évitent les salissures. L'application au rouleau est très simple. Elle doit être effectuée hors poussière, après nettoyage et brossage de la surface du béton. On l'applique en deux couches sur un mur intérieur ou extérieur.

Si les défauts de surface sont trop importants, un régulateur de fond pourra être utilisé avant l'application de la lasure (Fig.1.9).



**Figure 1.9:** Application de lasure sur toiture en béton [AURENTI, M., 2016]

### 1.3.1.4- Les inhibiteurs de corrosion :

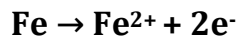
#### 1.3.1.4.1 Définition :

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés inorganiques ou organiques, qui peuvent, s'ils sont présents en concentration adaptées, ralentir ou empêcher la corrosion de l'acier dans le béton. On peut les ajouter aux mortiers ou bétons de réparation à base de ciment, ou ils peuvent aussi être appliqués ultérieurement au béton durci.

#### 1.3.1.4.2 Les types d'inhibiteurs de corrosion :

Selon leur type, les inhibiteurs ont un effet cathodique, anodique ou mixte.

- Les Inhibiteurs anodiques : Les inhibiteurs anodiques forment un film protecteur sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal :



Les inhibiteurs anodiques du fer sont classés en produits « oxydants » et « non oxydants » suivant leur capacité à accélérer ou non la réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique:



La formation rapide de  $\text{Fe}^{3+}$  est essentielle à la formation de couches de passivation anodiques stables. L'efficacité des inhibiteurs anodiques oxydants est indépendante de la concentration en oxygène dissous de l'eau à la surface, alors que les inhibiteurs anodiques non oxydants ont besoin d'une concentration correcte en oxygène. Si la vitesse de réaction est suffisamment rapide, l'inhibition anodique est produite par la formation d'une couche efficace de  $\gamma\text{-FeOOH}$ . [Memento, d., 2021]

Les inhibiteurs non oxydants agissent conjointement avec l'oxygène en catalysant l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  par l'oxygène, ou en améliorant l'imperméabilité physique de la couche de  $\gamma\text{-FeOOH}$ , ou par les deux processus.

Exemples d'inhibiteurs anodiques oxydants :

- Chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )
- Nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )

Exemples d'inhibiteurs anodiques non oxydants :

- Phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )
- Benzoates ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ )
- Molybdates ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )

- Les Inhibiteurs cathodiques : La réduction cathodique de l'oxygène entraîne la production d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ). Les inhibiteurs

cathodiques sont solubles au pH moyen de l'eau, mais ils forment une couche protectrice sur les surfaces cathodiques en produisant un composé insoluble à pH élevé et non conducteur électriquement. [Memento, 2021]

Exemples d'inhibiteurs cathodiques :

- Ions zinc ( $Zn^{2+}$ ) ;
- Polyphosphates (conjointement avec  $Ca^{2+}$ ) ;
- phosphonates (conjointement avec  $Ca^{2+}$ ).

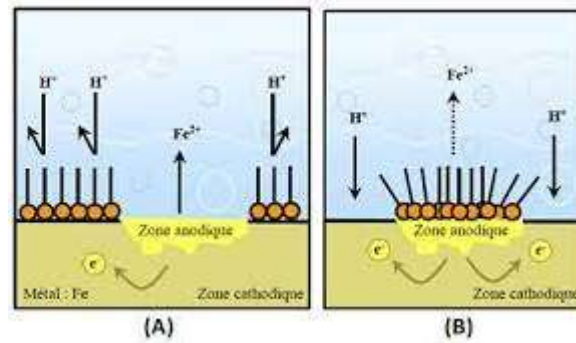
Les inhibiteurs cathodiques sont en général utilisés pour renforcer l'action d'autres types d'inhibiteurs.

- Les Inhibiteurs mixtes anodiques/cathodiques : ils ont l'action à la fois des inhibiteurs anodiques et cathodiques. L'association des deux types réduit le dosage global nécessaire par rapport à l'emploi d'un seul inhibiteur ;

Cet emploi mixte a été établi dans les années 1950 lorsque l'utilisation de formulations zinc-chromates a commencé à se répandre. Le zinc est un inhibiteur purement cathodique tandis que les chromates fonctionnent comme un inhibiteur anodique. Lorsque les chromates étaient employés seuls, il fallait des doses de  $400-600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ion chromate pour assurer une bonne inhibition de l'acier. L'emploi de zinc ( $\sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $Zn^{2+}$ ) en association avec des chromates permet d'appliquer des doses de chromate limité à  $20-30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . [Memento, 2021]

Autres exemples d'inhibiteurs mixtes :

- phosphates – zinc ;
- phosphonates – zinc ;
- phosphates – poly phosphates ;
- phosphates – phosphonates. (Voir Fig. 1.10).



**Figure 1.10:** Action des inhibiteurs de corrosion [Bouzekri, 2015]

### 1.3.2 Les Moyens de réfection:

Dans un béton sain offrant un environnement basique, les armatures sont naturellement passivées. Les armatures proches de la surface, protégées par le béton d'enrobage, peuvent être soumises, au cours de la vie de l'ouvrage, à un phénomène de corrosion : dès que le front de carbonatation les atteint ; ou dès que la quantité de chlorures dans le béton d'enrobage dépasse un seuil critique.

Lorsque les armatures s'oxydent, les produits de corrosion qui se forment occupent un volume plus important, ce qui déclenche une fissuration du béton, voire un éclatement et à terme une mise à nu puis une perte de section des armatures.

De nombreuses solutions de réparation du béton armé dégradé par la corrosion des armatures sont disponibles. Elles permettent de réparer durablement le parement en béton et évitent de nouveaux désordres.

Pour chaque ouvrage, le choix de la solution adaptée sera fonction en particulier du processus de dégradation (carbonatation, chlorure...), du niveau de propagation de la corrosion, des caractéristiques du béton et des agressions du milieu environnant.

La pérennité de la réparation suppose une réalisation soignée et des contrôles réguliers tout au long de la vie de l'ouvrage.

Pour réfectionner des structures dégradées par la corrosion des armatures : trois familles de réparations sont possibles.

- La réparation traditionnelle : Elle consiste au remplacement du béton carbonaté ou pollué par les chlorures et des armatures corrodées;
- Les traitements électrochimiques : protection cathodique, protection galvanique, ré alcalinisation, déchlorurassions;
- La mise en œuvre d'inhibiteurs de corrosion depuis la surface du béton (inhibiteurs migrants).

### **1.3.2.1 La réparation traditionnelle :**

Cette réparation est la plus classique. Elle consiste à :

- Enlever le béton d'enrobage non adhérent dans la zone dégradée et dégager les armatures corrodées qui nécessitent un traitement, par un moyen mécanique ou chimique. Le décapage doit être effectué jusqu'à ce que l'acier sain soit mis à nu sur une longueur d'au moins 50 mm Les armatures doivent être dégagées sur la totalité de leur circonférence [Guiraud, 2017].

De nombreuses techniques permettent l'enlèvement du béton dégradé: décapage à l'eau à haute pression, sablage à sec ou humide, ponçage, décapage thermique, décapage chimique.

L'importance de cette préparation est fonction de la profondeur de carbonatation du béton ou des profils de concentration des chlorures.

- Éliminer l'intégralité des parties corrodées sur toute la surface des armatures par brossage métallique, repiquage, sablage ou grenailage, ainsi que toutes poussières résiduelles ou souillures, soit par lavage à l'eau, soit par brossage, aspiration ou soufflage à l'air.
- Remplacer les armatures corrodées ou mettre en place des armatures complémentaires par recouvrement, scellement ou soudure: cela va restituer la section d'armature initiale, en tenant compte des longueurs d'ancrage et de recouvrement nécessaires afin de redonner à l'ouvrage sa capacité structurelle.

- Les armatures peuvent recevoir une protection contre la corrosion par application sur toute leur surface d'un revêtement adapté (inhibiteur anodique, résine synthétique ...).

Lorsque la partie d'ouvrage est exposée à un environnement particulièrement agressif ou si l'épaisseur d'enrobage nécessaire ne peut pas être respectée, il peut être mis en place des armatures résistantes de nuance adaptée.

- Reconstituer le béton d'enrobage afin de retrouver la géométrie de la structure : ragréage manuel ou mécanique, béton coulé, béton projeté...
- Les armatures sont ainsi protégées par passivation grâce à l'alcalinité du nouveau béton d'enrobage.

**Remarque** : la zone reconstituée qui bénéficie d'un pH élevé après mise en œuvre du nouveau béton d'enrobage devient une cathode forte au regard des bétons anciens environnants qui deviennent des zones anodiques où il y a risque de corrosion. C'est le phénomène dit d'anode induite. [Guiraud, 2017].

D'où une étude préalable et approfondie doit être menée afin d'éviter tous phénomènes inverses de corrosion.

### **1.3.2.2 Traitements électrochimiques :**

#### **1.3.2.2.1 La protection cathodique :**

Le principe de la protection cathodique réside en appliquant un courant externe à l'armature et en disposant des anodes inertes ou sacrificielles, par conséquent, toute l'armature fonctionne à la manière d'une cathode. Ce qui empêche la corrosion dans l'armature.

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre est mis en œuvre pour protéger les structures en béton armé immergés ou enterrés.

Il est nécessaire que l'acier soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de réduction (protection cathodique).

Deux méthodes sont possibles :

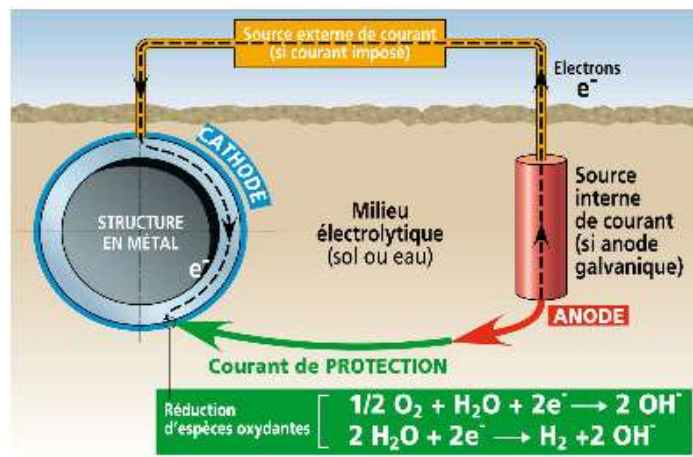
### 1.3.2.2.1.1 Protection cathodique par courant imposé

La protection cathodique à courant imposé consiste à diminuer à l'aide d'un courant, électrique (2 à 20 mA/m<sup>2</sup>) le potentiel électrique de corrosion de l'armature jusqu'à une valeur seuil (potentiel de protection) pour laquelle la vitesse de corrosion de l'acier est négligeable.

Cette technique permet de restaurer la passivité des armatures, elle est installée de manière définitive et donc protège la structure en permanence.

Les dimensions des anodes et la capacité du générateur de courant sont définies en fonction des dimensions des armatures (diamètres, longueurs) et des surfaces à traiter (voir Fig. 1.11).

Il convient de rétablir, préalablement au traitement, la continuité électrique des armatures et parfois, de protéger la surface du béton après traitement pour éviter de nouveaux désordres [Guiraude, 2017].



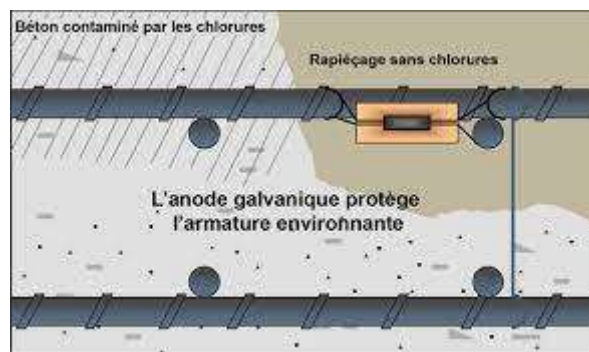
**Figure 1.11:** la protection cathodique par courant imposé [Cefracor, 2011]

Un générateur électrique impose un courant qui circule de l'anode (pôle positif: treillis en titane ou en carbone) vers l'armature (pôle négatif : cathode).



### 1.3.2.2.1.2 Protection cathodique par anodes sacrificielles : protection galvanique

Une anode active dite sacrificielle est placée sur le parement de la surface à traiter (film de zinc, ...) ou dans l'enrobage (pastille de zinc). Elle est connectée aux armatures. Il se crée ainsi un courant galvanique sans alimentation électrique. L'anode se dissout progressivement, alors que l'acier est protégé. Cette méthode nécessite que l'ouvrage soit immergé en milieu aqueux, ce qui est le cas d'ouvrages portuaires de génie civil (voir Fig. 1.12).



**Figure 1.12:** Protection cathodique par anodes sacrificielles [Claire Brière, 2018]

L'électrolyte (eau contenue dans la capillarité du béton et dans les hydrates des pâtes de ciment) assure la bonne conductivité électrique entre l'anode et la cathode.

### 1.3.2.2.2 Ré-alcalinisation :

Ce traitement électrochimique du béton consiste à introduire sous l'effet d'un courant électrique des alcalins ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) dans la zone d'enrobage des armatures. Il va permettre de redonner une alcalinité élevée au béton qui a été carbonaté et donc stopper la corrosion des armatures.

Le traitement est réalisé avec une densité de courant imposé de 0,5 à 1  $\text{A}/\text{m}^2$  et dure une à deux semaines.

Il induit une électrolyse autour des armatures qui contribue à la création d'OH<sup>-</sup> et à la remontée du pH à des valeurs supérieures à 10 (voir Fig. 1.13).



**Figure 1.13:** Procédé de ré alcalinisation [BOUTEILLER, 2005]

#### **Les étapes du traitement de ré alcalinisation:**

- ✓ Projection d'une première couche de pâte associée à une solution électrolytique adaptée ;
- ✓ Mise en place d'un treillis anodique métallique (acier ou titane) sur des baguettes isolantes fixées au parement ;
- ✓ Connexion du treillis à l'anode ;
- ✓ Projection d'une deuxième couche de pâte ;
- ✓ Raccordements électriques au générateur de courant continu ;
- ✓ Humidification régulière de la pâte par l'électrolyte ou par l'eau ;
- ✓ Suivi des tensions et courants ;
- ✓ Dépose de l'ensemble de l'installation. [Guiraude, 2017]

#### **1.3.2.2.3 Déchlorurassions :**

La déchlorurassions est une technique de traitement électrochimique qui consiste à extraire les chlorures et produire des ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) situés dans la zone

d'enrobage qui protège les armatures, afin de freiner la propagation de la corrosion.

La totalité des chlorures ne peut pas être extraite, il convient de s'assurer que la teneur résiduelle en chlorures au droit des armatures est inférieure aux valeurs limites admissibles (0,4 % du poids du ciment)[Guiraud, 2017].

Ces traitements peuvent être réalisés à l'aide d'un générateur électrique qui impose un courant continu (tension 40V) circulant de l'anode vers l'armature.

Si nécessaire, la déchlorurassions et la ré-alkalinisation sont effectuées l'une après l'autre ou simultanément ;

Pour les deux procédés, une couche de pâte imbibée d'une solution électrolyte adaptée est appliquée à la surface de la zone de béton à traiter. Elle doit être humidifiée régulièrement pour permettre la circulation du courant.

Ces traitements sont temporaires, leur durée d'application est de quelques semaines.

Il convient préalablement d'assurer une continuité électrique entre les armatures.

### **1.3.2.3 Les Inhibiteurs de corrosion dans le béton :**

#### **1.3.2.3.1 Définition**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

#### **1.3.2.3.2 Moyens d'utilisation des inhibiteurs de corrosion.**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être appliqués soit comme moyen préventif contre la corrosion des armatures ou après dégradation comme moyen de réfection.

Ils sont utilisés en deux modes soit par adjuvantation à l'eau de gâchage du béton en concentration bien étudiée ou appliqués par imprégnation sur la surface des bétons à traiter. Ils vont migrer dans la zone d'enrobage vers les armatures,

assurant ainsi leur protection contre la corrosion en abaissant la vitesse de corrosion de l'acier.

Dans ce cas, l'inhibiteur est appliqué directement sur la surface du béton après préparation du support (enlèvement de la laitance, des salissures, des revêtements éventuels...), par pulvérisation sous forme liquide en plusieurs passes ou par application directe sous forme gélifiée. Il pénètre dans le béton par capillarité.

Cette technique permet de protéger les armatures de la corrosion sans avoir à purger le béton carbonaté et donc en conservant l'aspect initial du parement de l'ouvrage (Fig.1.14).



**Figure 1.14:** Application des inhibiteurs migrateurs [Bear Parkway et al, 2020]

La pénétration des inhibiteurs migrateurs au sein du béton dépend de nombreux paramètres dont : la porosité du béton, le degré d'humidité, le niveau de carbonatation, la teneur en chlorures...

Souvent le traitement doit être complété par la mise en œuvre d'un revêtement de protection [Guiraude, 2017].

#### **1.4 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble sur le problème de la corrosion de l'acier enrobé dans le béton qui est l'une des principales pathologies

des ouvrages en génie civil. Nous avons introduit ainsi des solutions adaptées ainsi que des techniques de lutte contre ce phénomène.

Les approches modernes ne se basent plus uniquement sur la simple résistance à la compression comme indicateur de durabilité, mais sur des approches où les caractéristiques du matériau sont définies en fonction d'une durée de vie inscrite dans un environnement donné (normes Euro codes, approche performancielle).

L'examen des ouvrages affectés par une détérioration du béton d'enrobage recouvrant les armatures révèle que les dommages résultent presque toujours d'une épaisseur d'enrobage trop mince et/ou d'un béton défectueux, poreux et peu résistant.

La corrosion des armatures du béton armé est aujourd'hui la pathologie qui coute le plus cher et nécessite un budget énorme pour réfectionner les dégâts causés par ce phénomène. Les paramètres dégagés lors des observations et des études montrent que la durabilité des armatures passe, en premier lieu, par la réalisation d'un béton compact à haute performance limitant ainsi la diffusion des ions chlores.

Dans le second chapitre, on va introduire des notions générales sur les inhibiteurs de corrosion appliqués dans les ouvrages en béton armé.

## **Chapitre -2- :**

### *Notions sur les inhibiteurs de corrosion*

## 2.1 Introduction :

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action inhibitrice ne peut faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charge électronique).

Les inhibiteurs de corrosion présentent la meilleure alternative, facile, rapide et efficace contre la corrosion en comparant avec les autres méthodes qui nécessitent un entretien permanent et un suivi quotidien qui rend le cout de réparation très élevé.

## 2.2Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion

### 2.2.1. Définition :

-Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une "substance" 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 ". [ISO 8044]

- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur est "une substance" qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration". [NACE,1965]

- Cette définition exclut les autres méthodes de protection contre la corrosion dont l'influence n'est pas négligeable sur la concentration de l'oxygène, des chlorures...[Broomfield, 1999]

-Le principe actif de la molécule inhibitrice peut former un film protecteur ou une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'acier, stoppant ainsi l'effet des ions agressifs du milieu; tamponner le pH dans les sites de corrosion; ou encore réduire l'effet de l'oxygène dissous dans la solution interstitielle du béton (en bloquant sa diffusion au sein du béton). [Chakri, 2015]

- En générale, La diminution du taux de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions électrochimiques par un ralentissement des taux d'oxydation et/ou réduction, soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [Millet,2008].

### **2.2.2 Historique :**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part.

Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protecteurs ».

En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de Hamner en 1948[Hamner Norman,1973],il se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux- ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition corrosion. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé: en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [Nace,1965]

Les inhibiteurs de corrosion ont été largement utilisés durant ces deux derniers décennies, parmi les plus connus, le nitrite de sodium  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  qui a été utilisé en



1958 par l'Union Soviétique comme un inhibiteur de corrosion d'acier dans les produits de l'autoclave pour la réduction de l'alcalinité du béton. Cette innovation d'usage du  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  devient une stratégie de protection contre la corrosion causée par les sels déverglaçage.

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

## **2.3 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion:**

### **2.3.1 Conditions d'utilisation :**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- 1- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose ;
- 2- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est *a priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

### **2.3.2 Modes d'utilisation :**

L'inhibiteur est utilisé pour revêtir une surface métallique en formant un film protecteur étanche ou encore sur le parement de béton durci. Les produits chimiques inhibiteurs peuvent être utilisés sous deux formes. Soit, mélangés avec un solvant approprié, puis la solution résultante est appliquée, Ou, en utilisant

des techniques de dispersion courantes, le résultat reste le même qui est la formation d'une couche protectrice.

Concernant la corrosion des armatures dans le béton, les inhibiteurs de corrosion peuvent être intégrés directement à l'eau de gâchage du béton ou par prétraitement préalable des armatures. Le processus d'application des inhibiteurs de corrosion conduit à un état de passivation des armatures.

## **2.4 Les Types d'inhibiteurs de corrosion :**

Pour remédier l'effet de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé, l'application des inhibiteurs de corrosion a donné des effets remarquables ce qui a suscité les chercheurs à creuser dans ce domaine en testant plusieurs types de produits inoxidants.

Dans le cadre de la protection de l'environnement, la recherche de produits écologiques, amis à la nature à pousser les chercheurs à trouver des produits naturels qui contiennent des substances inhibant la corrosion.

### **2.4.1 Inhibiteurs produits chimiques:**

Les premiers inhibiteurs de corrosion utilisés étant les produits chimiques, ajoutés à faible concentration ralentissent efficacement la vitesse de corrosion.

Ces produits chimiques réagissent avec les surfaces métalliques ou avec les gaz environnants pour « inhiber » les réactions chimiques qui provoquent la corrosion en formant une couche sur la surface métallique.

Les facteurs qui affectent la formation de cette couche comprennent la température ambiante, le pH du milieu environnant et la composition chimique de l'atmosphère environnante.

Parmi les inhibiteurs chimiques diminuant la corrosion en s'adsorbant à la surface du métal (ou métalloïde) en y formant une fine couche protectrice compacte, on distingue deux types :

### **2.4.1.1 Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques ; ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteur dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution de charge donc le potentiel [4-11]. 358 K.

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées.

Ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicales amines (-NH<sub>2</sub>), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [Vololonirina, 2011].

### **2.4.1.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :**

- Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates,

les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. [Constantin, 2011]

- Deux mécanismes expliquent fondamentalement leurs actions : le mécanisme par lequel les inhibiteurs aident à former une couche protectrice (généralement une couche d'oxyde), et le mécanisme par lequel les inhibiteurs forment des composés insolubles qui colmate les zones vulnérables de la couche superficielle préexistante.

#### **2.4.2- Les Inhibiteurs verts :**

##### **2.4.2.1 Définition:**

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt particulier, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité est appliquée actuellement.

Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contiennent des éléments essentiels, tels que O, C, N et S. Ces éléments sont actifs dans les composés organiques et aident à l'adsorption de ces composés sur les métaux ou les alliages en formant un film qui protège la surface et empêche la corrosion.

##### **2.4.2.2 Mode de fonctionnement**

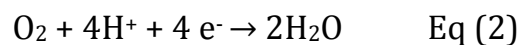
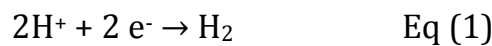
Le développement de la chimie verte et la technologie de la chimie verte fournissent de nouvelles méthodes synthèses de différentes substances (polymères, extraits de plantes, acides aminés, liquides Ion ...), considérés comme inhibiteurs de corrosion.

L'inhibiteur vert fonctionne lorsqu'il est ajouté à de très faibles concentrations utilisé pour traiter la surface du métal ou de l'alliage dans un environnement corrosif. Les extraits de plantes sont riches en composés naturels qui, lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels, affecteront l'adsorption et la vitesse de corrosion des substances efficaces sur les surfaces métalliques.

Au cours du processus de corrosion, les ions métalliques se déplacent dans la solution au niveau des zones actives (anode) et transmettent les électrons du métal vers le récepteur des zones moins actives (cathode); le processus cathodique doit exister accepteur d'électrons, tel que l'oxygène, l'oxydant ou l'ion hydrogène.

On peut diminuer la corrosion en retardant ou en arrêtant complètement les réactions anodiques et cathodiques, ou les deux. Pour réduire l'oxydation et / ou la réduction des réactions corrosives, les inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique en formant une barrière protectrice, et interagissent avec les sites de réaction anodiques et / ou cathodiques.

Il existe plusieurs réactions cathodiques courantes dans les milieux corrosifs:



De nombreux inhibiteurs de corrosion écologiques ont été développés, allant des terres rares aux composés organiques.

Jusqu'à présent, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines) comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux et leurs alliages dans différents milieux corrosifs.

#### **2.4.2.3 La biodégradabilité des inhibiteurs verts**



La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire.

Pour les produits verts, une feuille de plante est biodégradable à 100% en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 4 mille ans.[Oulabbas,2019]

#### 2.4.2.4 Utilisation des inhibiteurs verts dans des milieux acides

La demande du marché en inhibiteurs verts n'arrête jamais d'augmenter ; c'est la raison pour laquelle les études et les recherches de nouveaux inhibiteurs est en plein essor. Ces derniers sont synthétisés ou extraits d'herbes aromatiques, de feuilles ou de graines, ou plus encore sécrétés par des bactéries.

Le Tableau 2.1 regroupe différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux dans différents milieux acides [Oulabbas,2019]

Inhibiteur	Méthodes d'analyse	Milieu	Mode d'action	EI%	Année
OLEA EUROPAEA 	Gravimétrie , PPD, VC	2M HCL	Adsorption chimique isotherme	93%	2007
Argan 	Gravimétrie, SIE, PPD	HCl 1 M	Adsorption, isotherme de Langmuir	97,3%	2012




<p>ACALYPHA TORTA</p> 	<p>Perte de masse, EIS, Raman</p>	<p>1M HCL</p>	<p>Inhibiteur anodique</p>	<p>91%</p>	<p>2013</p>
<p>Mangue, orange, fruit de la passion, écorces de noix de cajou</p> 	<p>Perte de masse, mesures électrochimiques (EIS, courbes de polarisation)</p>	<p>1 M HCl</p>	<p>Adsorption, isotherme de Langmuir</p>		<p>2017</p>
<p>Thé vert et riz</p> 	<p>Perte de masse, mesures électrochimiques (courbes de polarisation)</p>	<p>0,1 M HCl</p>	<p>Inhibiteur cathodique</p>		<p>2016</p>

Tableau 2.1 : Différents inhibiteurs verts utilisés pour l'acier doux dans différents milieux acides

## 2.5 Classes des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement classés en fonction de leurs domaines d'application ; les inhibiteurs de milieu neutre sont principalement utilisés pour protéger des circuits d'eau de refroidissement ; la corrosion en milieu neutre est généralement causée par l'oxygène dissous. Si l'oxygène est empêché d'atteindre la surface (inhibition cathodique), le risque sera considérablement réduit, ou une partie de la vitesse de réaction peut être réduite en passivant le métal (inhibition anodique).

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés du type inorganique mais certains composés organiques peuvent également être efficaces.

Outre la composition chimique, les substances présentant une action inhibitrice, peuvent se distinguer aussi:

- selon leur mode d'action:
  - inhibiteurs d'adsorption ;
  - inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation)
- selon la nature électrochimique du processus :
  - inhibiteurs anodiques ;
  - inhibiteurs cathodiques ;
  - inhibiteurs mixtes [Hamer,1973], [Zamfir,1994].

### 2.5.1 Selon leur mode d'action :

Suivant le mode d'action de l'inhibiteur, il peut être classé en deux catégories :

#### 2.5.1.1 Les inhibiteurs d'adsorption :

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.



- **L'adsorption physique** conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons: les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres [Khaled,2009]).

- Par contre, **la chimisorption** résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface.

### 2.5.1.2 Les inhibiteurs passivants :

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [Bommersbach, 2005].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants:

- les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_7^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [Constantin, 2011].

## **2.5.2 Selon la nature électrochimique du processus :**

Les inhibiteurs de corrosion, peuvent être classifiés suivant leur action électrochimique en trois types :

### **2.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, ... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [Fiaud, 1990].

Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres.

Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée.

Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution d'un métal. [Fiaud, 1990].

### **2.5.2.2 Les inhibiteurs cathodiques :**

L'action de ces inhibiteurs 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. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont très efficaces dans les environnements très acides. [MILLET, 2008].

### **2.5.2.3 Les inhibiteurs mixtes :**

Ce sont des inhibiteurs qui agissent à la fois en bloquant les sites de réactions anodiques et cathodiques.

L'ajout simultané de deux types d'inhibiteurs de corrosion « effet de synergie » peut améliorer l'effet d'inhibition et peut également éliminer le risque de corrosion par piqûres à de faibles concentrations. Cet inhibiteur consiste généralement en une combinaison d'un oxydant tel que le nitrate ou le chromate et d'un non oxydé, mais précipitera sous forme d'orthophosphate ou de silicate.

Des exemples de tels inhibiteurs sont : le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus courant et le plus efficace pour les radiateurs de voiture, un autre exemple est l'orthophosphate + chromate, qui est très efficace même dans l'eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange d'inhibiteur de cathode et d'inhibiteur d'anode, tel que polyphosphate + chromate [Marmi, 2017].

## **2.6 Introduction des inhibiteurs de corrosion dans le béton : Etat de l'art**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent empêcher ou retarder la corrosion des barres d'acier dans le béton. Ils peuvent être utilisés comme mesures préventives dans les nouvelles structures en béton armé (ajoutées à l'eau de gâchage ou appliquées sur des surfaces en acier), ou comme mesures thérapeutiques (appliquées sur des surfaces en béton) pour empêcher le développement de la dégradation.

Actuellement, un certain nombre d'inhibiteurs ont prouvé leur pouvoir protecteur contre la corrosion des armatures à citer:

Parmi les inhibiteurs de corrosion qui ont été utilisés dans le béton et ont prouvé un effet protecteur, on distingue :

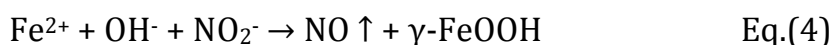
- Les inhibiteurs inorganiques, tels que les nitrites et le monofluorophosphate de sodium (MFP), qui ont été utilisés comme inhibiteurs de migration sous forme de revêtements liquides sur béton durci;
- Les composés organiques à base d'alcanolamines, d'amines ou de mélanges d'acides aminés ou d'émulsions d'esters d'acides gras, utilisés comme inhibiteurs de migration (appliqués à la surface du béton) et additifs (ajoutés en grande quantité au cours du processus de production du béton).

Les premières molécules étudiées comme inhibiteurs de corrosion étaient le chromate, le phosphate, l'hypophosphite, le nitrite et le fluorure. Ce qui suit décrit les inhibiteurs les plus largement utilisés dans le domaine du béton armé.

### **2.6.1 Les nitrites :**

Le nitrite de calcium et le nitrite de sodium sont les plus anciens inhibiteurs de l'environnement du béton. Ils sont utilisés à titre préventif dans les ouvrages neufs en béton armé (ajoutés à l'eau de gâchage).

Ces produits ont été trouvés dans de nombreuses applications aux États-Unis et au Japon et ont prouvé leur efficacité. Le nitrite agit comme un passivateur en raison de ses propriétés oxydantes. Il entre en compétition avec les ions chlorure pour atteindre le substrat métallique, formant ainsi (et/ou maintenant) une couche d'oxyde de passivation selon les réactions suivantes :



Leur efficacité d'inhibition est liée au rapport  $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-]$  qui doit être supérieur à 0,5. En raison de la possible réaction alcaline et de son impact négatif sur les propriétés mécaniques du béton, l'utilisation du nitrite de sodium a été abandonnée. En Europe, leur utilisation est encore très limitée en raison de leur toxicité.

### **2.6.2 Les Monofluorophosphates (MFP) :**

Depuis 1980, des inhibiteurs de corrosion utilisés pour réparer ou protéger les structures existantes et appliqués sur les surfaces en béton ont été introduits. Ces inhibiteurs de corrosion sont également appelés inhibiteurs de migration (MCIs pour Migrating Corrosion Inhibitors). Le plus largement utilisé est le monofluorophosphate de sodium (MFP) au cours des vingt dernières années.

Le MFP ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) peut être considéré comme une anode, une cathode ou un inhibiteur mixte. Il n'est appliqué sur la surface du béton sous la forme d'une solution aqueuse avec un pourcentage massique de 10-20%.

En effet, le MFP ne peut pas être ajouté au moment du gâchage, car cela modifiera non seulement les propriétés mécaniques du béton, mais entraînera également un retard dans la prise. L'efficacité du MFP repose non seulement sur sa diffusion dans le réseau poreux du béton, mais aussi sur son effet sur la surface de la barre d'acier.

Dans le coulis de béton, le MFP réagit avec les ions calcium pour former de l'apatite, c'est-à-dire un composé insoluble de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ , où l'anion X est  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{F}^-$ , conduisant ainsi à la consommation de la substance active  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ .

### **2.6.3 Les inhibiteurs verts :**

Comme nous avons déjà définis les inhibiteurs verts précédemment ;ils sont considérés comme des inhibiteurs de corrosion très efficaces et peuvent améliorer les performances inhibitrices de la couche d'oxyde qui se forme naturellement à la surface en présence d'oxygène dans un environnement favorable. Ils sont intégrés sous forme d'extrait ajouté à concentration adaptable pour diminuer la vitesse de corrosion.

L'application des inhibiteurs verts dans le béton sera introduite dans le chapitre suivant.

## 2.7 Evolution de la recherche sur les inhibiteurs de corrosion dans le béton

- Duprat et al [Duprat, 1982], ont étudié l'effet des monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%. Les efficacités inhibitrices ont été déterminées à la fois par des méthodes électrochimiques et gravimétriques. Le monofluorophosphate de zinc se révèle plus efficace que le monofluorophosphate de potassium dans un large domaine de concentration, les maximas d'efficacité étant de l'ordre de 98% et 88% respectivement.

L'étude, menée dans un but comparatif, sur des solutions de chlorure de zinc et sulfate de potassium a permis de mettre en évidence que l'ion  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$  jouait un rôle dans le processus global d'inhibition.

-Thomas[Thomas, 1987]a réalisé une recherche sur les problèmes liés à la corrosion des armatures dans le béton ; il a signalé que beaucoup d'additifs qui accélèrent l'hydratation du ciment aussi encouragent la corrosion de l'acier, et ce qui retardent l'hydratation sont habituellement les inhibiteurs de la corrosion. C'est une ressemblance mécaniste entre les deux processus d'où le retard ou l'inhibition sont deux processus qui dépendent de l'existence de films imperméables denses, ou sous couches qui protègent les surfaces réactives.

- Jang, et al [Jang et al, 1995] ont étudié l'effet des inhibiteurs de corrosion ajoutés à une solution saline et substances salines à plusieurs plages de températures avec l'oxygène inclus en appliquant un système d'oxygène remuant, à hautes températures. Ils ont constaté que ceux sous la condition du cycle séchage- mouillage la corrosion est la plus sévère.

- Alonso et al [Alonso et al, 1995] ont étudié l'action protectrice de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  contre la corrosion de l'acier enfoncé dans le béton dans les environnements carbonatés. L'effet de l'inhibiteur a été évalué en utilisant des techniques électrochimiques. Les résultats montrent que le produit peut réduire considérablement la corrosion active à travers l'usage de cycles séchage et mouillage dans le recouvrement du béton avec des solutions à hautes concentrations de  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ .

- Mammoliti et al [Mammoliti et al, 1999] ont étudié l'efficacité de quatre inhibiteurs de corrosion commercialisés sur mortier à base de ciment et dans une solution du pores du béton synthétique qui contient des chlorures. L'effet de la topographie de la surface de l'échantillon et la composition de la solution du pore a aussi été étudié. Bien que dans une étude parallèle les inhibiteurs ont retardé le début de la corrosion, dans ces épreuves dans une solution du pore du béton, ils ont été inefficaces pour augmenter la valeur du seuil de chlorures et avaient une petite influence sur la progression de la corrosion une fois lancée.

- Monticelli et al [Monticelli et al, 2000] ont réalisé une recherche sur le comportement d'inhibition de plusieurs substances organiques et inorganiques contre la corrosion de l'acier dans une solution alcaline avec 0.1 M d'ions chlorures. En plus des 0.05 M de nitrites de sodium (SN), parmi les substances testées, seulement 0.005 M 5-hexyl-benzotriazole (C6BTA), 0.05 M sodium b-glycerophosphate (GPH), et nitrite dicyclohexylammonium étaient capables de prévenir la corrosion pendant 30 jours d'exposition à un électrolyte agressif. De plus, de très bons résultats ont été obtenus avec des échantillons de l'acier enduits par DINITROL AV 301 qui est un produit commercial de film inhibiteur contre la corrosion. Les mortiers pollués par les Chlorures et contiennent des aciers de renforcement sont aussi préparés afin d'évaluer l'influence des inhibiteurs les plus efficaces, ajoutés comme adjuvants ou par imprégnation sous conditions plus proche à ceux dans le béton. L'efficacité inhibitrice (IE) a été testée par Impédance électrochimique Spectroscopie (EIS). Les Bons résultats ont été obtenus avec le produit tungstosilicic (TSAH).

- Wong et al [Wong et al, 2000] ont réalisé une recherche sur des substances chimiques: "Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>" mélangées avec les inhibiteurs de corrosion pour réduire la corrosion des barres dans les ponts.

Les inhibiteurs de corrosion sont conçus à pénétrer dans le béton jusqu'à la profondeur des aciers et forment un film passif sur la surface des barres. Dans une étude antérieure, il a été signalé que les inhibiteurs de corrosion ajoutés à 3% aux sels de NaCl ont réagi réciproquement avec le béton et ont produit des

précipitants à travers des réactions chimiques. Les montants de produits précipitants étaient dépendant du type et concentration des inhibiteurs de corrosion ajoutés. Dans cette étude, le précipitant formé par les réactions chimiques entre le béton et les inhibiteurs de corrosion ajoutés aux sels a été identifié en utilisant une analyse chimique et méthodes de la diffraction des rayons X.

Le constituant majeur précipitant était calcium et/ou phosphates de magnésium comme composés chimiques majeurs et gypse comme un composant mineur. Les hautes concentrations de phosphate ont été observées au sommet du béton quand les produits chimiques contiennent des inhibiteurs de phosphate.

- Salghi et al [Salghi et al, 2001] ont évalué l'effet des Alkanolamines tel que diethanolamine, dimethylpropanolamine, monoethanolamine, dimethylethanolamine, methyldiethanolamine, et les triethanolamine comme inhibiteurs de corrosion et leurs effets sur les propriétés mécaniques du béton. Un effet inhibiteur était prouvé en particulier avec triethanolamine, monoethanolamine, et methyldiethanolamine. Les sels de l'Alkanolamine, les sels organiques et inorganiques sont aussi conçus pour réduire la corrosion des armatures dans le béton.

- Jamil et al [Jamil et al, 2003], ont effectué des essais de laboratoire sur l'efficacité et le mécanisme de l'inhibition d'un inhibiteur à base d'alcool aminé utilisé comme adjuvant pour prévenir la corrosion d'acier dans le béton. L'enquête a été exécutée en présence d'ions chlorures, en utilisant des solutions qui simulent la solution interstitielle du béton. Les mesures électrochimiques permettent de conclure qu'un film inhibiteur est formé sur la surface de la partie anodique. En outre, l'enquête analytique à travers l'usage de spectroscopie du photoélectron (XPS) montre que le film inhibiteur est capable de se rassembler avec l'ion de chlorure.

- En parallèle, Apostolopoulos et al. [Apostolopoulos et al, 2006] ont estimé l'effet de différents niveaux de corrosion sur la perte de masse d'un rond à béton. Les barres testées de 12mm de diamètre ont été corrodées artificiellement dans une



chambre de corrosion (ASTM B117-94) pour des périodes de 10, 20, 30, 45, 60 et 90 jours, exposés à 5% de NaCl avec un pH de 6,5 à 7,2 et  $T = 35 \pm 1,4^\circ \text{C}$  et ensuite lavés suivant la norme ASTM-G 1-72. La perte de masse a été donc évaluée expérimentalement de 1,5 à 2,9%, de 20 à 40% et de 56 à 76% suivant les niveaux de corrosion de l'acier.

- Kumar et al [Kumar et al, 2018] ont étudié l'inhibition de la corrosion du fer par un extrait de henné: Une étude de théorie fonctionnelle de la densité ", une telle méthodologie peut compléter les expériences en identifiant facilement les constituants les plus efficaces d'un extrait. En outre, elle peut fournir un cadre rigoureux pour la conception et le développement d'inhibiteurs de corrosion améliorés.

- Elshami et al [Elshami et al, 2018] ont étudié l'efficacité des inhibiteurs de corrosion (CNI, AMA et MFP) dans une solution simulant les pores du béton, ensuite l'influence de l'AMA dans la solution d'extrait de ciment car l'AMA est supposé inhiber la corrosion en pénétrant le béton et en s'adsorbant sur la surface du métal plus que le CNI et le MFP. La démonstration de l'AMA dans la solution d'extrait de ciment est nouvellement appliquée pour évaluer l'influence des inhibiteurs dans la solution d'extrait de ciment mélangé. Les essais au laboratoire dans une solution interstitielle de béton simulé comprenaient l'exposition d'éprouvettes d'acier dans une solution interstitielle avec analyse des dommages dus à la corrosion et des couches passives; l'exposition d'éprouvettes d'acier dans une solution de pores avec chlorures et analyse des dommages dus à la corrosion ; détermination des courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution de pore simulée; détermination des spectres d'impédance électrochimique dans solution de pore simulée.

- Sallet al [Sail et al, 2019] ont réalisé une étude comparative de la cinétique d'inhibition de la corrosion de l'acier par trois inhibiteurs de phosphate avec des mesures de perte de masse ; Le milieu électrolytique utilisé dans cette étude est une solution de pores de béton synthétique contaminée par 3% de NaCl afin de simuler l'environnement méditerranéen. L'étude cinétique a été réalisée par

l'ajout de la concentration optimale de chaque inhibiteur au milieu électrolytique afin de fournir une efficacité maximale pendant des temps d'immersion de : 1, 15, 30, 45 et 60 jours à la température ambiante de  $19 \pm 2$  C.

- Hassoune et al [Hassoune et al, 2020] ont étudié la valeur seuil de chlorure pour initier la corrosion de l'acier dans une solution des pores de béton simulée, et l'efficacité de la DMEA en tant qu'inhibiteur de corrosion à base d'amino-alcool; Pour ce faire, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) mesuré par le potentiel en circuit ouvert (OCP) et le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) obtenu par la résistance de polarisation linéaire (LPR) et par les tests d'impédance électrochimique (EIS), ont été utilisés pour détecter le début de la corrosion active.

D'un autre côté, cette étude a cherché à évaluer l'effet de N,N-diméthylaminoéthanol (DMEA), un composé d'alcool aminé, utilisé comme inhibiteur de corrosion organique, en vue d'améliorer le pouvoir protecteur contre la corrosion.

- Brixi et al [Brixi et al, 2021] ont étudié l'effet des extraits de feuilles de henna et ses dérivés comme inhibiteur vert de corrosion des armatures dans des solutions simulant les pores du béton ensuite dans des mortiers.

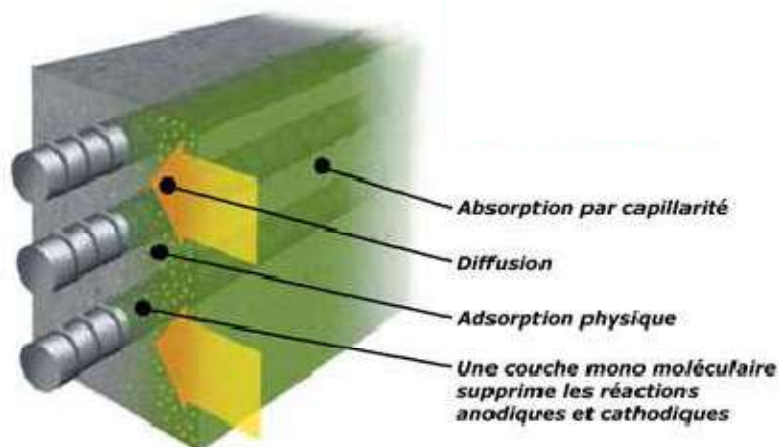
Tout d'abord, les feuilles de henné ont été cultivées, séchées à l'air libre et stockées. Ensuite, les feuilles séchées ont été finement broyées en poudre à l'aide d'un mixeur de cuisine. 5 g de poudre de feuilles de henné ont été macérés dans 100mL de solvant éthanol pendant 15 jours à température ambiante afin de récupérer tous ces composants [Abdel-Gaber et al., 2008][Taleb et al., 2012]. La solution extraite a été filtrée à l'aide d'un papier filtre standard, puis l'extrait solide a été récupéré par l'évaporation de l'éthanol dans l'étuve à 50 C pendant 24 heures. L'extrait, nommé extrait de feuilles de henné, a été utilisé pour déterminer son efficacité d'inhibition sur la surface de l'armature. De plus, les principaux composants utilisés dans cette étude sont la Lawsonsone et l'acide gallique. La Lawsonsone utilisée se présente sous la forme d'une poudre pure de couleur orange indiquée comme 2-Hydroxy-1,4-naphtoquinone. Les résultats

obtenus ont prouvé l'effet inhibiteur des extraits de feuilles de henna contre la corrosion des armatures dans un milieu alcalin.

## 2.8 Application des inhibiteurs de corrosion dans le béton :

Les principales méthodes d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton sont soit :

- L'adjuvantation : Les inhibiteurs peuvent être ajoutés au béton frais ou à l'eau de gâchage « Adjuvant pour béton », généralement utilisé comme mortier de réparation,
- L'imprégnation en surface : ou appliqué sur la surface du béton durci comme un traitement de consolidation et d'imperméabilisation pour protéger le béton, donc appelé inhibiteur de corrosion migrateur imprégné en surface. La figure 2.1, illustre les différentes phases de pénétration de l'inhibiteur de corrosion dans le béton [Holloway, 2004].



**Figure 2.1:** Action de l'inhibiteur migrateur dans le béton [Matthieu, 2008]

Lors de l'application des inhibiteurs sur le parement en béton armé, il est exigé du produit:

\*D'avoir une action rapide et vérifiable,

\* D'être performant pendant de nombreuses années ;

\* D'être efficace en milieu basique, neutre (carbonatation), voir acide (en présence de chlorures, la surface métallique en voie de corrosion dans les cellules occluses, est au contact d'acide chlorhydrique).

Les paramètres d'efficacité à prendre en compte lors de l'utilisation d'inhibiteurs sont :

**2.8.1 L'influence de l'état de surface de l'acier** (absence de discontinuité acier/béton): l'utilisation des inhibiteurs de corrosion permet de protéger l'ensemble des aciers en situation de risque de corrosion, sans avoir à purger le béton contaminé ou carbonaté, à condition qu'aucun phénomène d'épaufrure ou décollement acier / béton n'ait débuté [Joceline, 2003].

**2.8.2 La pénétration du produit** : la pénétration des inhibiteurs à l'intérieur d'un béton dépend de nombreux paramètres : porosité du béton, humidité, degré de carbonatation, type de ciment utilisé, teneur en chlorures, traitements préalables, etc.

Ainsi, cette pénétration ne peut pas, à ce stade des connaissances, faire l'objet d'une modélisation précise. Par conséquent, il est toujours nécessaire de vérifier la pénétration de l'inhibiteur par des tests de validation in situ.

**2.8.3 La concentration minimale efficace au droit des armatures** : Celle-ci doit être précisée par le fabricant, sur la base de résultats d'essais représentatifs, en tenant compte notamment de la teneur en chlorures dans le béton au droit des armatures (limite d'efficacité)[Joceline, 2003].

Le recours aux inhibiteurs permet de conserver au maximum l'aspect initial de l'ouvrage et de réduire les zones à dégarnir.

Avant d'appliquer un inhibiteur, la surface du béton doit être préparée. Il s'agit d'éliminer la peinture ou autre revêtement par sablage ou hydro sablage. Un traitement par inhibiteur n'est pas possible si la surface a été préalablement traitée avec un hydrofuge. Un inhibiteur qui est sous forme liquide, s'applique directement à la surface du béton. Les solutions gélifiées s'appliquent en une fois.

Plusieurs méthodes d'application peuvent être testées, afin de valider la mise en œuvre la plus adaptée. Il est indispensable de procéder à l'évaluation de la quantité de produit dans le béton et à la détermination de sa concentration au droit de l'armature, sur la base des essais de convenance (validation de la procédure). Cette concentration doit être conforme aux spécifications du fabricant, concernant la concentration minimale efficace.

La durabilité du traitement peut être vérifiée par :

- des mesures de teneur en inhibiteur au niveau de l'acier après quelques années,
- le suivi dans le temps des mesures de potentiels (cartographie) ou de courants de corrosion (résistance de polarisation).

Aucune norme ne définit les classes d'inhibiteur permettant de juger de leur efficacité intrinsèque [Joceline, 2003].

## **2.9 Conclusion :**

Des recherches approfondies sur ces composés au cours des 50 dernières années ont conduit à des produits ou mélanges de produits spécifiques correspondant à un système de corrosion donné (couples métal-milieu corrosif). Cependant, chaque situation de corrosion reste une situation particulière, il est nécessaire de comprendre les données de fonctionnement de base de ces inhibiteurs, leurs restrictions d'utilisation et leur toxicité spécifique afin de pouvoir les utiliser dans une marge de sécurité suffisante.

Les acides aminés peuvent inhiber efficacement les métaux dans différentes solutions agressives. L'efficacité de ces composés s'est avérée grandement affectée par de nombreux facteurs, tels que les métaux, les milieux, les inhibiteurs (concentration, structure moléculaire, solubilité), le temps d'immersion, etc.

Les dérivés d'acides aminés ont montré de bonnes capacités et peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion efficaces pour les métaux dans des solutions acides. C'est pour cette raison que les voies de recherche récentes sur l'utilisation des acides aminés comme inhibiteurs de corrosion doivent

synthétiser de nouveaux dérivés de ces composés à haute efficacité d'inhibition de la corrosion.

Les inhibiteurs écologiques sont devenus une source d'énergie renouvelable, facilement accessible et acceptable pour notre environnement pour divers inhibiteurs, et ils sont devenus très importants. C'est la riche source de ces ingrédients qui a un effet inhibiteur élevé. Les inhibiteurs verts peuvent être extraits de polymères, de plantes, d'acides aminés et de médicaments.

Ces derniers composés agissent comme des inhibiteurs de métaux en raison de l'adsorption sur la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, réduisant ainsi le taux de la vitesse de corrosion. Ils contrôlent la corrosion et agissent sur la surface de l'anode ou de la cathode ou sur les deux.

## *Chapitre -3- :*

*Modes d'application des  
inhibiteurs de corrosion dans  
le béton.*

### 3.1 Introduction :

La corrosion est la dégradation causée par l'attaque du métal ou sa réaction chimique avec l'environnement. Il existe plusieurs façons de protéger les métaux de la corrosion dans son environnement, comme l'utilisation de barrières de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation de solutions anti-rouille ou d'inhibiteurs de corrosion.

L'utilisation d'inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux est encore inévitable et largement utilisée. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui peuvent réduire ou empêcher le métal de réagir avec son environnement lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs.

Les inhibiteurs peuvent agir en s'adsorbant sur la surface métallique, réduisant ainsi la vitesse de corrosion par :

(a)-une augmentation de la cinétique de la réaction anodique et/ou cathodique,  
(b)-une diminution de la vitesse de diffusion du réactif sur la surface métallique,  
(c)-Réduction de la résistance de surface métallique. Ceci permet de définir le type d'inhibiteur utilisé (anode, cathode ou mixte).

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne inhibition de la corrosion, mais la plupart d'entre eux sont très toxiques pour l'homme et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents aux systèmes organiques tels que les reins ou le foie, ou détruire le système enzymatique dans le corps.

Par conséquent, en raison de problèmes environnementaux, les extraits d'huile et de plantes sont de plus en plus considérés comme des sources d'inhibiteurs de corrosion verte. Ils sont utilisés pour protéger les métaux dans les environnements acides pour remplacer les produits chimiques toxiques actuellement utilisés.



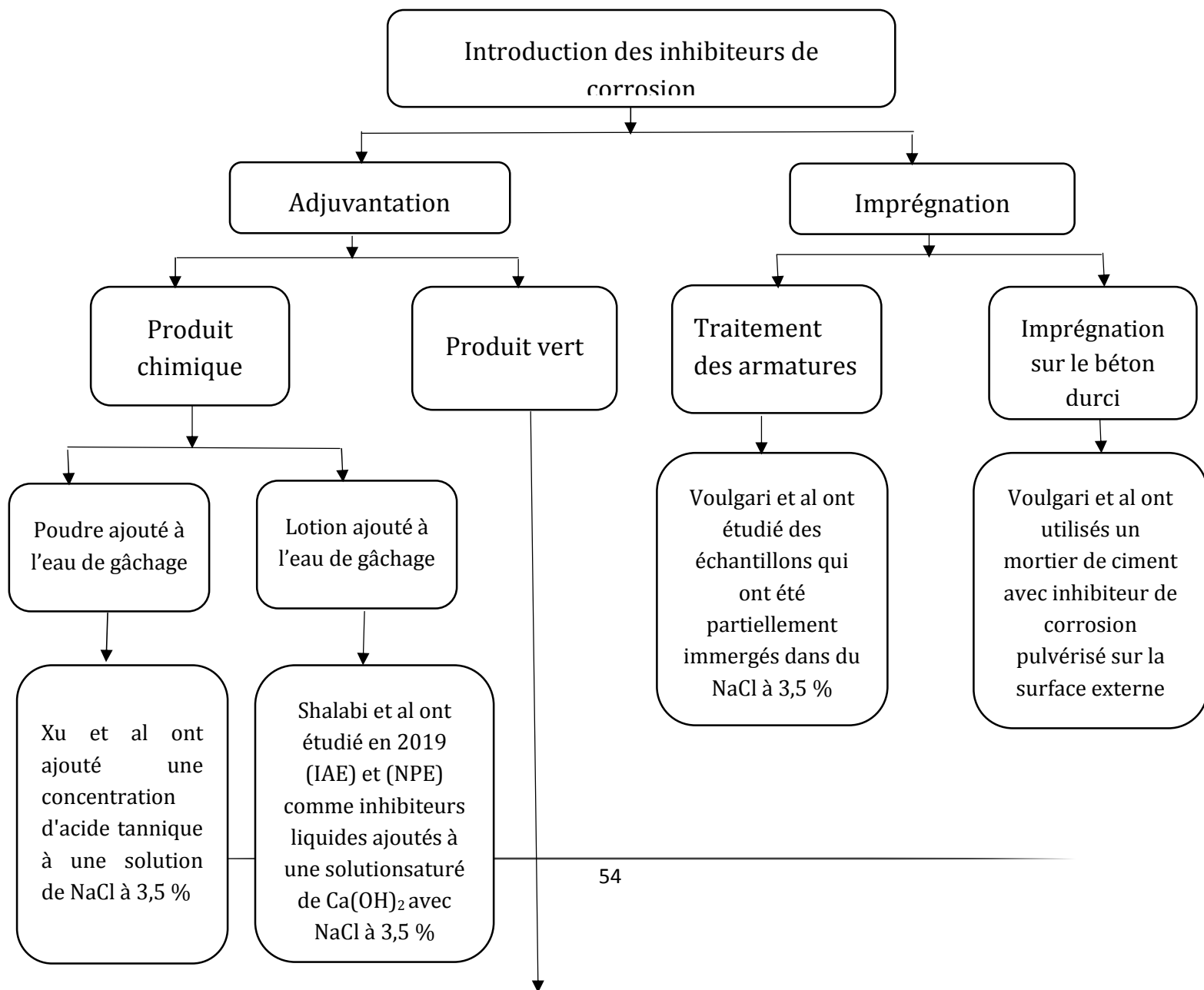
### 3.2 Techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton :

- Les inhibiteurs (ou mélanges d'inhibiteurs) peuvent être utilisés comme le seul moyen de protection :

- En tant que protection permanente,
- Ou en tant que protection temporaire, tel que: stockage, décapage, nettoyage, etc.

- Un inhibiteur peut être utilisé en combinaison avec un autre moyen de Protection, tel que l'ajout à un revêtement de surface comme la peinture.

L'organigramme présenté sur Fig.3.1 montre les différents modes d'introduction des inhibiteurs de corrosion dans le béton.



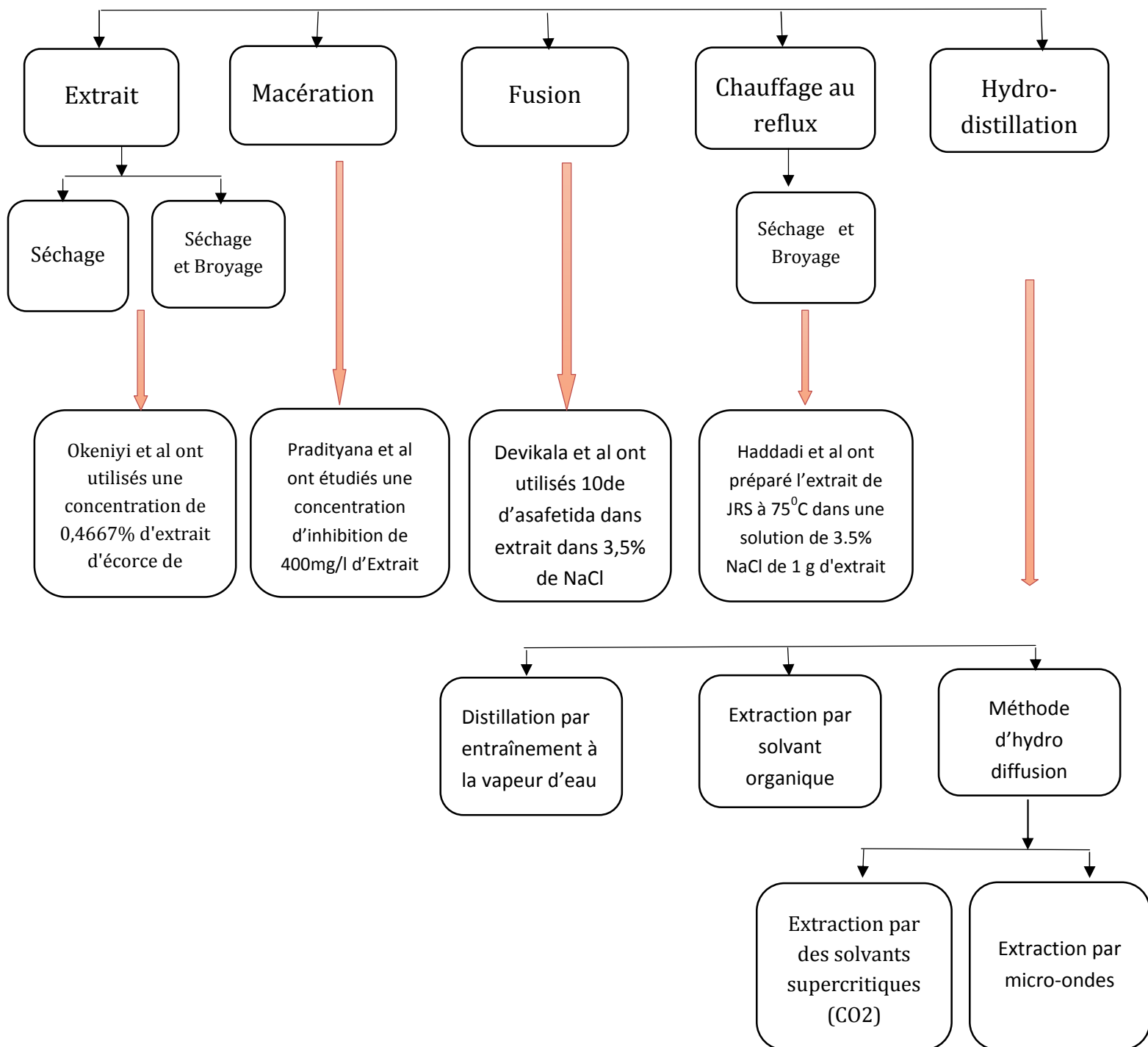


Figure 3.1 : Organigramme d'introduction des inhibiteurs de corrosion.

- Deux techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton, sont fréquemment utilisées et se présentent soit sous la forme d'un adjuvant mélange à l'eau de gâchage ou dans la masse du béton frais, soit par la technique d'imprégnation en surface (inhibiteurs migrants) sur le parement du béton à l'état durci.

### 3.2.1 L'adjuvantation :

Elle consiste à ajouter une concentration de l'inhibiteur à l'eau de gâchage du mortier ou béton. Cet inhibiteur peut être :

**3.2.1.1 Un produit chimique :** c'est une substance liquide, solide ou gazeuse composée de différents produits chimiques. Sa nature et ses applications différentes suivant le milieu et les conditions d'étude, on distingue:

**3.2.1.1.1 Poudre** ajouté à l'eau de gâchage : traité dans la littérature dans plusieurs milieux :

- Bastidas et al [Bastidas, 2013] ont évalué le comportement à la corrosion des barres d'armature dans des mélanges de mortier séparés contenant du  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ , du  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et du  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'effet de chaque produit à base de phosphate a été évalué en comparant les valeurs de résistance à la polarisation linéaire et les potentiels de corrosion. Les auteurs ont rapporté que ces phosphates étaient des inhibiteurs de corrosion anodiques et que l'ordre de l'efficacité d'inhibition était  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F} > \text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- De nombreuses études ont porté sur l'inhibition de la corrosion par les phosphates, mais en raison de résultats contradictoires [Yohai et al, 2016][Shi et al, 2014], des études supplémentaires sont nécessaires.
- Zhang et al [Zhang, 2019] ont étudié l'effet de quatre types d'inhibiteurs de corrosion, le tripolyphosphate d'aluminium (ATP,  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), l'hydrogénophosphate disodique (DHP,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), le pyrophosphate de sodium (SPP,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et un mélange des trois (COM, composé

de 0,1 % d' $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 % de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et 0,1 % de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ajoutés aux mortiers à raison de 0,3 % (% en poids) du ciment.

Les mêmes quantités d'ATP, de DHP, de SPP, ainsi que des composés de ces trois phosphates ont été ajoutées à des mortiers contaminés par  $\text{Cl}^-$  pour étudier l'effet d'inhibition de la corrosion sur l'acier au carbone. Des tests électrochimiques, y compris des mesures de l'OCP, des courbes de polarisation linéaire et de l'impédance électrochimique, ont été réalisés. En outre, l'état de corrosion de la barre d'armature a été évalué. Les principaux résultats de ce travail sont résumés comme suit :

(1) L'addition d'inhibiteurs de phosphate a produit une augmentation significative des résistances de polarisation de l'acier au carbone dans les mortiers contenant du  $\text{Cl}^-$ .

(2) Les inhibiteurs de phosphate ont entraîné une augmentation de la résistance à la polarisation de la barre d'armature et ont affecté la qualité de la couche de recouvrement du béton.

- Xu et al [Xu et al, 2019] ont étudié l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier dans des solutions mères de 3,5 % de NaCl avec l'ajout de différentes concentrations d'acide tannique : S0 (3,5% de NaCl), S1 (3,5% de NaCl + 1% d'acide tannique), S2 (3,5% de NaCl + 3% d'acide tannique) et S3 (3,5% de NaCl + 5% d'acide tannique).

L'efficacité de l'inhibition réalisée par des mesures de perte de poids est observée à 3% d'acide tannique après 8 h et pour l'acide tannique à 5% après 4 h. L'efficacité de l'inhibition (w) pour l'acide tannique à 1%, 3%, et 5% est environ -17,2%, 40,3%, et 51,5%, respectivement.

- Sail et al [Sail, 2020] ont réalisé une étude comparative de l'inhibition de la corrosion de l'acier par trois produits à base de phosphate ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) ajoutés sous forme de poudre à faible concentration à l'eau de gâchage d'une solution synthétique du béton par mesures gravimétriques. Ils ont trouvé que l'efficacité maximale a été détectée en ajoutant  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  suivi

de  $K_2HPO_4$  et  $Na_3PO_4$  à 24 h; pour les plages de températures: T 25°, T35° et T45° C.

**3.2.1.1.2 Lotion** ajouté à l'eau de gâchage :ce sont des produits chimiques liquides additionnés à l'eau de gâchage des mortiers ou bétons.

- Yohai et al [Yohai et al, 2016] ont étudié le comportement de la corrosion de l'acier au carbone dans un mortier contaminé par les ions Cl, où  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  a été ajouté au mortier pour inhiber la corrosion de l'acier. Les courbes de polarisation résultantes ont indiqué que  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  est un inhibiteur de corrosion mixte.
- Shalabi et al [Shalabi, 2019] ont étudiés l'effet d'éthoxylates d'alcool isodécyclique (IAE) et éthoxylates de nonylphénol (NPE) dans l'inhibition de la corrosion des armatures. Les essais ont été réalisés dans un milieu saturé de  $Ca(OH)_2$  contenant du NaCl à 3,5 % préparée avec de l'eau doublement distillée. L'efficacité inhibitrice la plus élevée a été obtenue en utilisant 200 ppm de NPE, ce qui suggère la formation d'un film barrière stable sur la surface de l'acier. Ils ont conclut que Le NPE et l'IAE ont démontré une bonne performance de protection contre la corrosion de l'acier d'armature dans une solution alcaline contaminée par les chlorures avec une action inhibitrice remarquable qui évolue avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs. En outre, les tensioactifs non ioniques éthoxylés en tant qu'inhibiteurs écologiques demeurent prometteurs pour la protection contre la corrosion de l'acier d'armature dans une solution saturée de  $Ca(OH)_2$  avec NaCl à 3,5 %.
- Hassoune et al [Hassoune, 2020] ont étudié l'effet de l'addition de N,N0-diméthylaminoéthanol (DMEA) comme inhibiteur de corrosion de l'acier sur le décalage de la valeur seuil de chlorure pour initier la corrosion de l'acier dans une solution interstitielle de béton simulé, et l'efficacité du DMEA en tant qu'amino-alcool. Ils ont conclu que la valeur seuil de chlorure a relativement augmentée en présence de 0,125 mol.L<sup>-1</sup> de DMEA, ce qui confirme l'efficacité de ce composé (DMEA) utilisé comme

inhibiteur de corrosion pour les armatures en acier exposées au chlorures ce qui entraînera une augmentation du temps d'initiation de la corrosion des armatures dans le béton.

### 3.2.1.2 Produit vert :

Les plantes ou proprement dit produits verts représentent une meilleure alternative dans leur utilisation comme produits inhibiteurs de la corrosion durant ces dernières années, vu leur disponibilité, leurs caractères écologiques (amis de la nature) et leur efficacité prouvée contre la corrosion, ils sont utilisés :

**3.2.1.2.1 Sous forme d'un extrait :** Il s'agit d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide.

#### 3.2.1.2.1.1 Par séchage et broyage

Les plantes (feuilles, tiges ou racines) sont d'abord séchées avant d'être introduits dans un broyeur pour récupérer une poudre qui sera par la suite introduite dans une solution à base de solvant pour effectuer l'extraction à températures étudiées.

- Rahim et al [Rahim et al, 2007] ont étudié le comportement anticorrosion de l'extrait d'écorce de *Rhizophora mangle* L. sur des barres d'acier en béton dans un environnement simulant le milieu marin. Et aussi sur des barres d'acier dans des dalles de béton en milieu d'immersion à 3,5% de NaCl

L'extrait d'écorce de *R. mangle* L. est riche en tannins, les écorces ont été séchées sous abri, finement mélangées en poudre et extraites à l'aide de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) comme solvant [Hameurlaine et al, 2010] dans un extracteur Soxhlet équipé d'un condensateur. La solution méthanolique obtenue a ensuite été concentrée au bain-marie et le résidu brun-rougeâtre épais a été utilisé comme adjuvant dans les échantillons de béton de l'étude. Les résultats obtenus ont prouvé l'efficacité du produit testé.

- Xu et al [Xu, 2015] ont étudié la protection contre la corrosion de l'acier d'armature avec l'extrait de varech comme inhibiteur de corrosion dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium. L'extrait préparé en utilisant 0-1 mol L<sup>-1</sup>NaOH comme solvant présente un bon effet d'inhibition dans les mortiers.

Le varech frais a été soigneusement lavé à l'eau courante, puis séché à une température de 60°C pendant une journée. Ensuite, le varech séché a été réduit en poudre jusqu'à ce qu'il passe à travers un tamis de 0,16 mm. Après cela, la poudre a été pesée et ajoutée proportionnellement à un solvant dans un récipient hermétique afin d'effectuer la procédure d'extraction par solvant. Ensuite, en filtrant les solutions résultantes pour éliminer toute contamination, les solutions mères ont été obtenues. La concentration de chaque solution mère a été évaluée en évaporant 10 ml du filtrat et en pesant le résidu.

Cet essai donne des résultats de l'efficacité d'inhibition (EI%) pour les échantillons de mortier avec les ajouts de 1-0 et 2-0% d'extrait de varech qui sont de 47,1% et 63,5%, respectivement.

- Loto et al [Loto, 2013] ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait de *Vernonia amygdalina* sur la corrosion des armatures en acier doux dans le béton dans un milieu de NaCl à 3,5M. Les expériences ont été réalisées en utilisant l'extrait de feuilles fraîches de *Vernonia amygdalina* comme inhibiteur vert dans une solution de chlorure de sodium à 3,5% qui ont été séchées à l'air et réduites en poudre à la machine. De l'éthanol a été ajouté à cette poudre. Après cinq (5) jours, les échantillons ont été filtrés, et les filtrats ont été distillés à l'aide de l'équipement de distillation afin de laisser les échantillons sans éthanol. A partir de la solution mère obtenue, des concentrations d'inhibiteur ont été préparées en le diluant avec de l'eau distillée.

L'extrait de *Vernonia amygdalina* s'est avéré efficace en tant qu'agent inhibiteur de la corrosion des barres d'armature en acier intégrées dans le

béton à des concentrations de 25 %, 50 % et 75 % avec NaCl à 3,5M. La plus grande efficacité d'inhibition de 90,08 % a été obtenue à la concentration de 25 %.[Loto et al, 2013]

- Shabani-Nooshabadi et al [Shabani-Nooshabadi, 2015] ont étudié l'extrait de Santolinachamaecyparissus comme source naturelle d'inhibition de la corrosion dans une solution de 3.5% de NaCl. Le produit a été séché à l'ombre et broyé, Dix grammes de la plante en poudre ont été extraits par Soxhlet avec 500 ml de méthanol pendant 8 heures. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative (Buchi, Flawil, Suisse) et le résidu a été séché dans un four à vide à 323° après l'ajout de 1,0 g L<sup>-1</sup> d'extrait, ils ont obtenu une efficacité d'inhibition de 86,9 %.

#### 3.2.1.2.1.2 Par Macération :

La macération est un procédé qui consiste à tremper le produit vert dans un solvant pour en extraire les composés solubles,

- Pradityana et al [Pradityana al, 2016] ont ajouté une concentration de 400mg/l d'extrait MyrmecodiaPendans dans un milieu neutre contenant NaCl à 3,5 %. La méthode d'extraction utilisée était le processus de macération. 100 grammes de poudre de MyrmecodiaPendans ont été dissous dans 1 litre d'éthanol à 80% pendant 24 heures. Ensuite, le résultat a été filtré pour obtenir l'extrait de MyrmecodiaPendans. Le processus de dissolution a été effectué trois fois, l'extrait de MyrmecodiaPendans a été évaporé par évaporateur rotatif à ±50°C pendant 4 heures afin que l'extrait de MyrmecodiaPendans puisse être utilisé comme bio inhibiteur.

Les résultats ont montré que L'efficacité la plus élevée se produit à une concentration d'inhibiteur de 400mg/L.



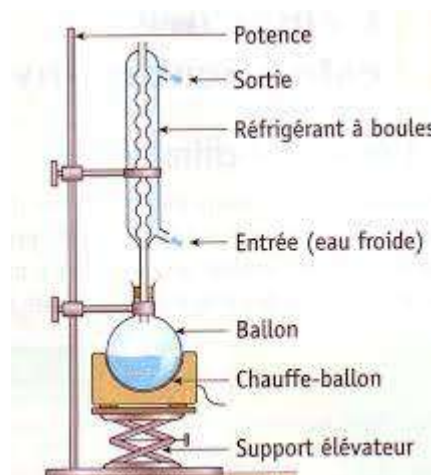
### 3.2.1.2.1.3 Par Fusion :

La fusion est un procédé d'extraction qui a pour objectif de mettre en exergue les éléments essentiels d'une plante pour les utiliser à concentration convenable afin d'inhiber la corrosion. Parmi les travaux qui ont utilisé ce processus :

- Devikala et al ont étudié l'extrait aqueux d'asafoetida dans 3,5% de NaCl. Ils ont pris 10 g d'asafoetida qui ont été bouillies avec de l'eau doublement distillée pendant 10 minutes et les impuretés en suspension ont été éliminées par filtration et complétées à 100 ml. L'extrait a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. D'après les études électrochimiques, il a été prouvé que la diminution de la vitesse de corrosion par l'extrait d'ombelliferone était due à la formation d'un film externe protecteur qui contenait des composés présents dans l'extrait d'asafoetida. Et pour cela ils ont obtenu une efficacité d'inhibition maximale de 90 %.

### 3.2.1.2.1.4 Chauffage au reflux :

Le chauffage à reflux est un montage expérimental qui permet de chauffer jusqu'à l'ébullition sans perte de composants. Cette technique est appliquée comme mode d'extraction des produits essentiels d'un inhibiteur vert (Fig.3.2).



**Figure 3.2** : Montage du chauffage au reflux [clemspcreims.free.fr]

- Haddadi et al [Haddadi et al, 2019] ont préparé l'extrait de Juglansregia dans une solution de 3.5% NaCl. Pour la préparation de cet extrait, 50 g

de coquilles de fruits verts de *Juglansregia* ont été séchés, broyés et ajoutés à un récipient contenant 1000 ml d'eau et portés à reflux pendant 24 h à 75 °C. Enfin, la suspension préparée a été filtrée et séchée dans une étuve sous vide à 65 °C pendant 98 h. La performance d'inhibition de 1000 ppm d'extrait de JRS dans la solution saline a été prouvée.

- Abod et al [Abod et al, 2019] ont étudié l'extrait de feuille de tabac TLE comme inhibiteur écologique de l'acier dans l'eau saline. Les TLE fraîches sont rincées à l'eau du robinet, coupées en petits morceaux, puis séchées dans un four à air comprimé pendant 6 heures à 50°C. La tranche sèche a été rassemblée et finement réduites en poudre à l'aide d'un mélangeur à grande vitesse. Le TLE sec a été emballé dans un sac plastique scellé et conservé jusqu'à son utilisation ultérieure. Environ 50 g de TLE ont été mélangés avec 500mL d'eau distillée dans un réchauffeur à reflux avec une fiole cylindrique (500 mL) pendant 3 h à 70°C.

Il a été constaté que l'application du tabac pour l'inhibition de la corrosion a prouvé une efficacité de protection élevée avec une valeur moyenne de 96,25%. L'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec l'élévation de la concentration de l'inhibiteur.

- Anithaat et al [Anithaat, 2019] ont testé *R. damascena* comme inhibiteur vert pour atténuer la corrosion de l'acier noyé dans le béton. Les feuilles fraîches de *R. damascena* ont été séchées à température ambiante ( $303 \pm 1$  K) puis elles ont été froissées et mises sous forme de poudre. La poudre fine a été portée à reflux dans 100 ml de  $H_2SO_4$  0,5 M pendant 3 h et refroidie pour obtenir un extrait acide d'inhibiteur (RDAE). Pour l'extrait éthanolique, la même procédure a été suivie avec 100 ml d'éthanol (RDEE). Les extraits ont été utilisés comme inhibiteur en préparant différentes concentrations (2, 6 et 12 % v/v) nécessaires pour le plan

d'expérience. Les extraits (RDAE et RDEE) ont été classés par analyse FT-IR et GC-MS.

Les études d'impédance ont révélé un effet protecteur de l'inhibiteur contre les ions agressifs atteignant l'armature, ce qui est prouvé par une augmentation de  $R_t$  avec la concentration. Les études de polarisation prouvent également la formation d'une couche protectrice. L'isotherme d'adsorption de Langmuir vérifie la monocouche d'adsorption de l'inhibiteur. Les images SEM prouvent l'amélioration de la couche protectrice contre les chlorures en présence de l'inhibiteur.

### **3.2.1.2.2 Sous formes d'huiles essentielles :**

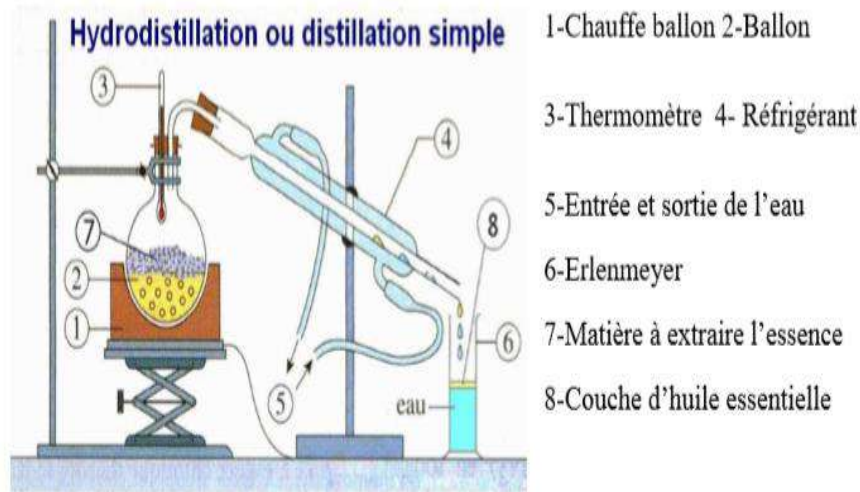
Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante: des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc... Les huiles sont récupérés par :

#### **3.2.1.2.2.1 Hydro-distillation :**

Il existe plusieurs méthodes traditionnelles et modernes d'extraction des huiles essentielles. Les principales méthodes sont basées sur l'extraction, la solubilité et la volatilité. La méthode la plus appropriée est choisie en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des propriétés physiques et chimiques de la matière à extraire, de l'utilisation de l'extrait et de l'arôme résultant dans le processus. [Abbes, 2014]

- Le principe de l'hydrodistillation est de distiller des mélanges binaires non miscibles. La technologie consiste à placer la matière végétale à traiter, entière ou broyée (turbo distillation), directement dans un alambic (ballon) rempli d'eau bouillante. L'augmentation de la chaleur provoque l'éclatement des molécules aromatiques contenues dans les cellules végétales [Pierron, 2014], et l'HE forme un mélange azéotropique avec la vapeur d'eau, puis la vapeur produite est condensée sur la surface froide

(réfrigérant) (Fig.3.3).L'huile essentielle est séparée de la rosée pure par différence de densité [Aliane, 2017]



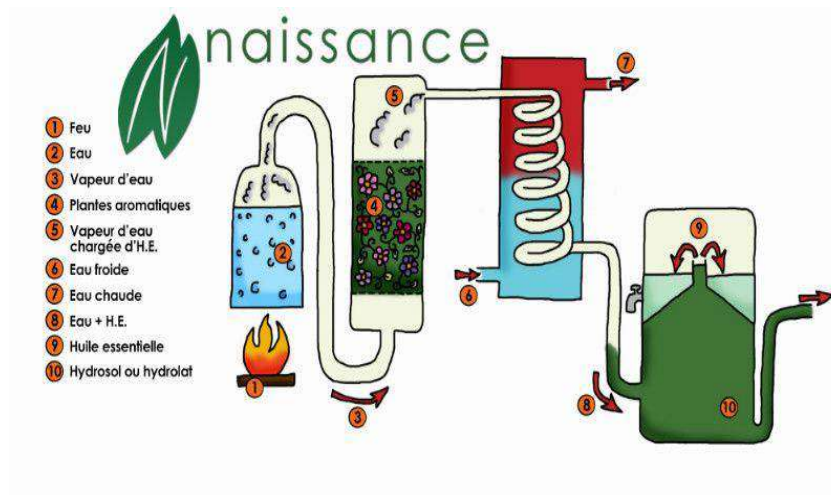
**Figure 3.3 :** Schéma du principe de la technique d'hydro distillation [Aliane et al, 2017]

### 3.2.1.2.2.2 Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

Contrairement à la technologie d'extraction par hydrodistillation, cette technologie ne met pas directement en contact l'eau avec la matière végétale. Il se compose d'une chaudière qui fournit de la vapeur d'eau.

Au-dessus de la chaudière se trouve une grille de dépôt de matière végétale (séchage).La vapeur d'eau détruit la structure des cellules végétales pour libérer des molécules odorantes sans changements majeurs [Piochon, 2008], libérant ainsi l'HE s'évapore sous forme de mélange d'eau et d'HE. Ensuite, le mélange passe à travers le condenseur et l'essence, puis se sépare en phase organique et en phase aqueuse (Fig.3.4).

Par conséquent, ces composés sont entraînés à des températures bien inférieures à leurs points d'ébullition. ce qui empêche leur décomposition. D'où, des substances à point d'ébullition élevée peuvent être extraites [Hireche et al, 2019][Bousbia, 2011].



**Figure 3.4:** Montage d'extraction par entrainement à la vapeur

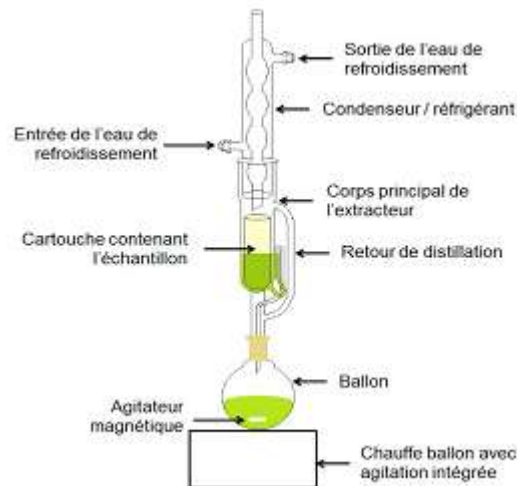
[Deschepper, 2017]

### 3.2.1.2.2.3 Extraction par solvant organique (soxhlet)

Cette méthode est utilisée pour les organes végétaux avec une concentration d'essence relativement faible ou des arômes qui ne peuvent pas être extraits par distillation.

Il est basé sur la capacité de certains solvants organiques à dissoudre les composants des huiles essentielles. Le processus consiste à consommer le matériel végétal avec un solvant à bas point d'ébullition, qui est ensuite éliminé par distillation sous pression réduite (Fig.3.5).

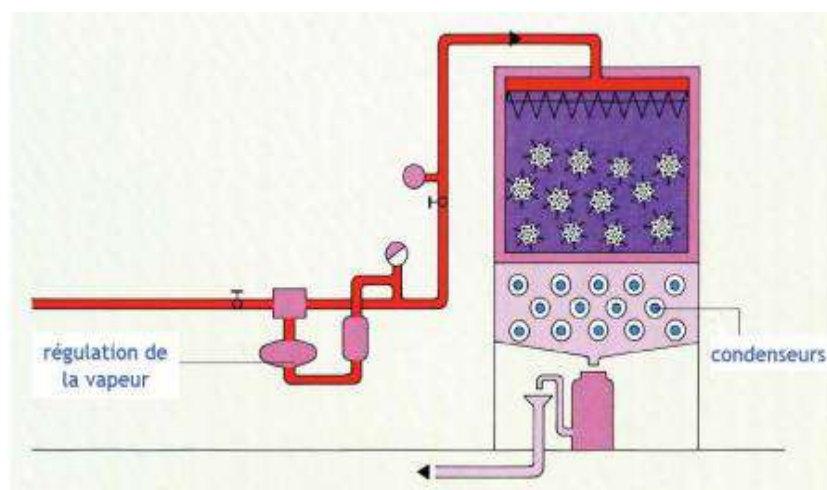
Le produit ainsi obtenu est un résidu cireux de couleur très vive et aromatique et est appelé « béton ». Ce béton peut ensuite être brassé avec de l'alcool absolu, filtré et refroidi pour en extraire la cire végétale. Après la concentration finale, on obtient une « valeur absolue » [Abbes, 2014][Benouali, 2016]



**Figure 3.5 :** Montage d'extraction par Soxhlet [Yaacoub, 2018]

#### 3.2.1.2.2.4 Méthode d'hydrodiffusion

L'hydrogénation diffusion est une co-distillation descendante. Dans ce processus, les plantes sont placées dans un treillis métallique parallélépipédique. Par conséquent, la plante sera affectée par des impulsions de vapeur d'eau saturée et humide, mais ne surchauffera pas sous une pression réduite de haut en bas. La vapeur d'eau transporte toutes les substances volatiles. Les huiles essentielles sont collectées dans un collecteur équilibré à la pression atmosphérique (Fig.3.6). [Benouali, 2016]

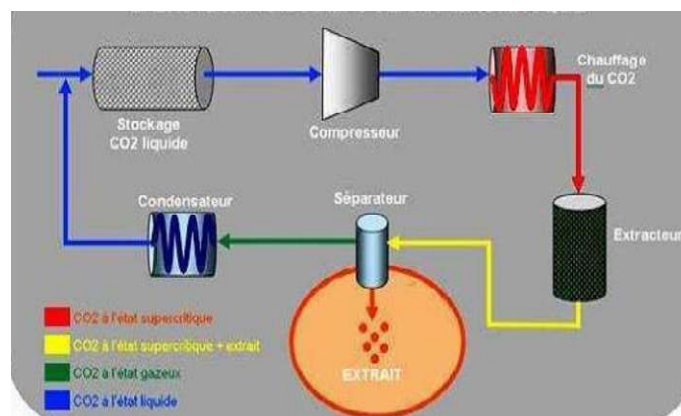


**Figure 3.6 :** Schéma du procédé d'hydrodiffusion [Benouali, 2016]

### 3.2.1.2.2.5 Extraction par des solvants supercritiques (CO<sub>2</sub>)

L'originalité de cette technique d'extraction réside dans le type de solvant utilisé : le CO<sub>2</sub> supercritique.

C'est une méthode qui ne nécessite pas de chauffage ni de solvants chimiques. Lorsque la température du CO<sub>2</sub> est maintenue aux alentours de 31°C, sous pression, il agit comme un fluide, dissolvant la partie soluble de la plante dans le CO<sub>2</sub>, puis la chargeant du composé à extraire, puis se relaxant et entrant en phase gazeuse et enfin les composés extraits sont isolés (Fig.3.7)[Bouyahiaoui, 2017].

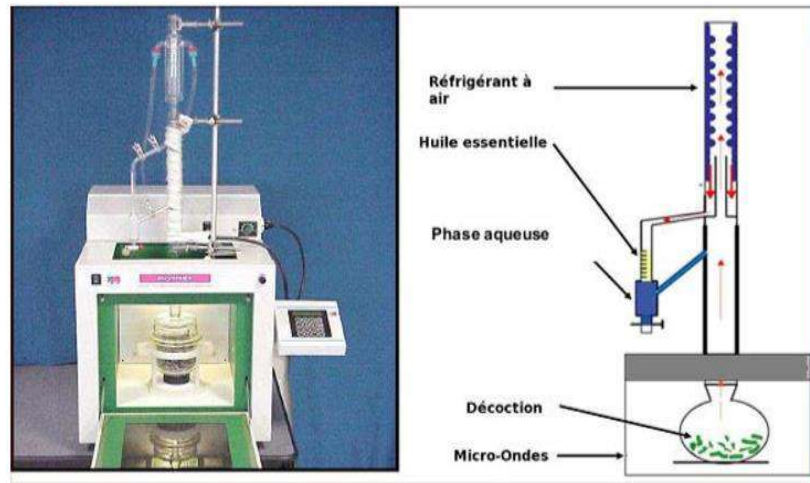


**Figure 3.7** :Technique d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique [Bouyahiaoui, 2017]

### 3.2.1.2.2.6 Extraction par micro-ondes

Le processus d'extraction par micro-ondes appelé "Vacuum Microwave Hydrogenation Distillation (VMHD)" implique l'utilisation d'un rayonnement micro-ondes à énergie constante et d'une séquence de vide pour extraire les huiles essentielles [Abbes, 2014].

Dans ce procédé, le substrat végétal est chauffé par micro-ondes dans une enceinte fermée, et la pression est successivement réduite. Les espèces végétales sont chauffées par micro-ondes, et les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée par les plantes elles-mêmes, puis sont récupérés, condensés, refroidis et décantés. (Fig.3.8) [Bouyahiaoui, 2017]



**Figure 3.8 :** Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes [Bouyahiaoui, 2017]

### 3.2.2 Imprégnations :

L'application des inhibiteurs de corrosion par imprégnation a été largement utilisée et a prouvé des résultats prometteurs, elle peut être appliquée soit sur les armatures directement en formant ainsi un film protecteur ou sur le parement du béton cas des inhibiteurs de corrosion migrateurs.

#### 3.2.2.1 traitements des armatures :

Afin de minimiser le problème de corrosion des armatures dans le béton armé, le prétraitement de ces armatures s'avère une solution adaptable pour les protéger contre les agents agressifs.

Plusieurs travaux de la littérature ont été développés dans cette optique:

- Etteyeb et al [Etteyeb, 2007] ont comparé la résistance à la corrosion des barres d'armature prétraitées avec du  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  à celle des barres d'armature immergées dans une solution de pores contenant du  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Les résultats ont révélé que la résistance à la corrosion de la première était supérieure à celle de la seconde. En outre, il a étudié l'influence du temps d'immersion dans une solution inhibitrice à 0,5M de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sur le processus de l'inhibition, pour des durées variant de 2 à 72 heures. Il a déduit que le temps d'immersion favorise la formation du film passif et retarde ainsi le phénomène de corrosion, il a



conclu qu'un prétraitement de l'acier de 7j dans une solution inhibitrice molaire 0,5M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  procure la meilleure inhibition.

- Sail [Sail, 2013] a appliqué le mode de prétraitement des armatures par une solution inhibitrice molaire 1M pour les trois inhibiteurs testés : Phosphate de sodium  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , Monohydrogénophosphate de potassium  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Monofluorophosphate de sodium  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . les résultats ont montré qu'une durée d'immersion de 1j dans 1M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 7j dans 1M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 14j dans 1M  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  est suffisante pour offrir une protection maximale des armatures contre la corrosion.

### 3.2.2.2 Imprégnation sur le béton durci :

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

- L'imprégnation en surface [Batis, 2003] correspond à des composés chimiques qui ralentissent ou arrêtent le processus de corrosion lorsqu'ils sont au contact du métal.

- Voulgari et al [Voulgari, 2019] ont étudié le Comportement face à la corrosion de l'acier d'armature incorporé dans des mortiers de ciment en utilisant différents systèmes de protection :

1- mortiers de ciment avec inhibiteur de corrosion utilisé comme adjuvant à raison de 0,4 gr/100gr de ciment,

2- mortiers de ciment avec inhibiteur de corrosion pulvérisé sur la surface externe des mortiers,

3- mortiers de ciment avec un revêtement organique contenant un inhibiteur de corrosion pulvérisé sur la surface du mortier,

4- mortiers de ciment avec un revêtement organique comprenant un inhibiteur pulvérisé sur la surface de l'armature avant d'être insérée dans le mortier.

5- mortiers de ciment sans inhibiteur de corrosion, comme mortier de référence.

Un inhibiteur de corrosion à base de nitrite de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ) a été utilisé comme adjuvant dans la masse du béton 4% en poids de ciment et comme vaporisé sur la surface externe des mortiers.

Le revêtement organique utilisé comprenait deux revêtements:

- un vernis monocomposant (1.) contenant l'inhibiteur de corrosion volatil (VpCI) qui se vaporise et pénètre dans le béton sous forme de gaz et, par sorption, forme un film passif à la surface de l'acier d'armature (1er revêtement)

- et un revêtement monocomposant (1K),

Ils ont conclu que l'inhibiteur de corrosion utilisé comme adjuvant dans le mortier a fourni une meilleure protection anticorrosion.

- L'enduit organique contenant un inhibiteur de corrosion a fourni une meilleure protection anticorrosion lorsque l'enduit organique a été appliqué sur la surface externe des mortiers par rapport à ceux où l'enduit organique a été appliqué sur la surface de l'armature.

En général, tous les systèmes utilisés ont fourni une protection anticorrosion.

- Batis et al [Batis, 2003] ont traité l'effet de l'inhibiteur de corrosion de type organique dans quatre groupes différents :

-Des barres d'armature en acier ont été nettoyées avec de l'acétone, de l'eau distillée et de l'eau du réseau d'alimentation et placées axialement dans les mortiers cylindriques; ces derniers ont ensuite été partiellement immergés dans du NaCl à 3,5 w/t%, ensuite l'inhibiteur est vaporisé sur la surface des mortiers

- Le second revêtement est un liquide monocomposant, transparent, à base d'eau. Il a une alcalinité élevée. Il est appliqué comme deuxième couche après le premier revêtement.

Les deux revêtements ont été appliqués à l'aide d'un pinceau sur la surface séchée des spécimens, tandis que le deuxième revêtement a été appliqué 24 heures après la première couche.

Ils ont conclu que le revêtement organique contenant un inhibiteur de corrosion offre une protection anticorrosion sur les barres d'armature en acier dans tous les cas.

- Le système revêtement organique/inhibiteur de corrosion appliqué sur la surface du mortier et des barres d'armature en acier a présenté un meilleur comportement que les autres systèmes.

Quelques applications des inhibiteurs de corrosion se résument dans Tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Techniques d'application des inhibiteurs de corrosion

Auteur et date	Inhibiteurs utilisés	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Résultat obtenu	Efficacité du produit
<b>(AtriaPradityana et al, 2017)</b>	Extrait de Myrmecodia Pendans	Milieu neutre. Solution de NaCl à 3,5 %.	La méthode d'extraction utilisée était le processus de macération.  -100 gde poudre de MyrmecodiaPendans ont été dissous dans 1 litre d'éthanol à 80% pendant 24 h.  - ensuite filtrée pour obtenir l'extrait de MyrmecodiaPendans.,  - l'extrait a été évaporé par évaporateur rotatif à $\pm 50^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h	MyrmecodiaPendans a agi comme un inhibiteur de corrosion en formant une couche mince sur la surface du métal.	L'efficacité la plus élevée se produit pour une concentration d'inhibiteur de 400mg/L.
<b>(BenHarb et al, 2020)</b>	extrait de feuilles d'olivier	-milieu très alcalin basique ph= 13 -solution alcaline	-Après collecte et lavage, - séchage à l'ombre jusqu'à l'obtention d'une masse	les feuilles d'olivier ont une teneur élevée en phénols et en flavonoïdes.	La meilleure inhibition de 91,9% est obtenue avec

		de chlorure	stable. -extraction par soxhlet pendant 6 h en utilisant quatre solvants organiques : méthanol, dichlorométhane, acétate d'éthyle et hexane séparément. acétate d'éthyle et hexane séparément. -La solution obtenue a été concentrée dans le rotavapor, jusqu'à l'obtention d'un solide.		extrait de méthanol.
<b>(Joshua OlusegunOkeniya et al, 2014)</b>	extrait de feuilles de Morindalucida (M. lucida) Rubiaceae)	3.5% NaCl, simulant un environnement marin	-Les feuilles de Morindalucida (M. lucida) Rubiaceae ont été collectées -L'extrait méthanolique des feuilles séchées mélangées a varié de 0%, pour les échantillons de béton vierges, par incréments de 0,0833%	- améliorer la résistance à la compression grâce à une application appropriée de produits écologiques. combinée à une amélioration de la	-Le mélange de Morindalucida à 0,1667 % a présenté une efficacité d'inhibition optimale, EI = 95,64% pour inhiber la

				résistance à la compression du béton armé pour l'environnement salin ou marin,	corrosion de l'acier d'armature
<b>(SalawuAbdulrahmanAsipita et al, 2014)</b>	Bambusaarundinacea as green corrosion inhibitor,	Milieu basique $\text{Ca(OH)}_2$	<p>Les feuilles fraîches de Bambusaarundinacea (Bambou indien) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-lavées à l'eau courante, séchées à l'ombre et réduites en poudre.</li> <li>-L'extraction a été réalisée en utilisant le procédé d'extraction Soxhlet.</li> <li>-3 g ont été placés dans un récipient poreux et extraits en continu à l'aide d'un solvant condensé (éthanol).</li> <li>- Les extraits de l'appareil Soxhlet ont été évaporés par rotation pour expulser l'éthanol.</li> </ul>	Bambusaarundinacea peut être considéré comme un meilleur substitut aux adjuvants anticorrosion à base de nitrite et d'amine pour les structures en béton durables, en raison de ses effets hydrophobes.	l'inhibiteur de Bambusaarundinacea peut diminuer les pores du béton dans les structures poreuses en raison de la quantité notable d'ions potassium ( $\text{K}^+$ ) présents (confirmés par les résultats EDX et ICPMS).

<b>(Devikala et al, 2019)</b>	Extrait d'asafoetida	solution de pore de béton simulé (SCPS) avec 3,5% de NaCl	-10g d'asafetida ont été bouillies avec de l'eau doublement distillée pendant 10 minutes et les impuretés en suspension ont été éliminées par filtration et complétée à 100 ml. -l'extrait est introduit à concentration étudiée dans solution de pore de béton simulé (SCPS). pendant un jour.	- formation d'un film protecteur qui contenait des composés présents dans l'extrait d'asafoetida.	efficacité d'inhibition maximale de 90 %.
<b>(Brixi et al, 2021)</b>	les feuilles de henné	Milieux basique ph=12.5 La solution synthétique du béton SCP + NaCl 0,5M	- séchage des feuilles de henné à l'air libre -broyage en poudre à l'aide d'un mixeur. - 5 g de poudre de feuilles de henné ont été macérés dans 100mL de solvant éthanol pendant 15 j à température ambiante -La solution extraite a été	l'inhibiteur HLE contient des constituants principaux comme la Lawsone et l'acide gallique qui, protègent les barres d'acier au par la formation d'un film protecteur	l'efficacité d'inhibition maximale est de 93 % à une concentration optimale de 0,2 g/L.

			filtrée		réduisant l'impact des chlorures et retardant la corrosion.
			-l'extrait solide est récupéré par évaporation de l'éthanol à l'étuve à 50°C pendant 24 h.		
<b>(RajanAnitha et al, 2019)</b>	Les feuilles de Rosa damascena	Milieu basique pH=12.8 La solution simulant les pores du béton + 0,5M NaCl	-lavage et séchage à température ambiante (303 ± 1K). - broyage sous forme depoudre. -reflux dans 100 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M pendant 3 h et refroidie pour obtenir un extrait acide d'inhibiteur (RDAE). -Pour l'extrait éthanolique,	En présence d'inhibiteurs, une couche protectrice est formée. Les composants actifs présents dans l'extrait renforcent le film protecteur,	L'efficacité de protection maximale est de 82 % à une concentration de 12 % v/v. Les images SEM précisent l'effet bénéfique des constituants phytochimiques contenant des hétéroatomes tels que O, N, des cycles aromatiques



100 ml d'éthanol  
(RDEE) ajouté.  
-Lesextraits ont été  
utilisés comme  
inhibiteur à différentes  
concentrations

**(Okeniyi et al,  
2019)**

Extrait  
d'écorce  
de  
Rhizophora  
mangle L.

Béton immergé à  
3,5%NaCl

- Les écorces ont été séchées sous abri,
- broyés finement
- extraites à l'aide de méthanol comme solvant
- un extracteur Soxhlet équipé d'un condensateur.
- La solution méthanolique obtenue a ensuite été concentrée au bain-marie et le résidu brun-rougeâtre épais a été utilisé comme

l'extrait d'écorce de la plante naturelle R. mangle L. conviendra comme adjuvant vert/respectueux de l'environnement pour la protection contre la corrosion des barres d'armature en acier dans le béton

L'efficacité de Nash-Sutcliffe = 99,96 % à 0,4667 % d'Extrait d'écorce de Rhizophora mangle L.

			adjuvant dans le béton de l'étude.		
<b>(Dob et al, 2018)</b>	Le curcuma et le safran	milieu à 3% de NaCl	L'électrolyte utilisé est une solution agressive contenant 3 % de chlorure de sodium, préparée par la dissolution de 30 g de NaCl de qualité analytique dans un litre d'eau distillée.	Les efficacités d'inhibition ont augmenté avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur mais ont diminué avec l'augmentation de la température	Des concentrations de curcuma et le safran de 0,04 g/L ont donné des performances d'efficacité inhibitrice: safran (96 %) > curcuma (78 %).

### **3.3 Conclusion :**

L'inhibiteur de corrosion est une méthode mature de protection contre la corrosion des métaux. Ils ont l'ingéniosité comme seul moyen d'intervention en milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et moins coûteuse, tant que le coût du produit utilisé est modéré.

Au cours des 50 dernières années, de nombreuses études sur ces composés ont abouti à des produits ou mélanges de produits spécifiques correspondant à un système de corrosion donné (couple métal-milieu corrosif). Cependant, chaque situation de corrosion est encore cas particulier, et il est nécessaire de comprendre les données de fonctionnement de base de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation et leur toxicité spécifique afin de pouvoir les utiliser dans une marge de sécurité suffisante.

## **Chapitre 4:**

### *Les méthodes d'évaluation de la corrosion*

## 4.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques méthodes utilisées pour évaluer la corrosion, ce sont des méthodes classiques ou courantes de mesure de la corrosion, à savoir la méthode gravimétrique (basée sur la perte de masse du métal) et la méthode électrochimique (basée sur la mesure des paramètres électriques du métal soumis à un milieu défini).

Les méthodes d'évaluation de la corrosion nous fournissent une indication de l'évolution de la vitesse de corrosion et du potentiel de corrosion du niveau de métal, tout en s'inspirant du mode d'inhibition de ces vitesses pour minimiser les dommages causés par cette pathologie.

## 4.2 Méthodes d'évaluation de la corrosion

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation de la corrosion, les plus largement utilisées et citées dans la littérature sont les suivantes:

- La méthode gravimétrique ou la perte de masse facile à mettre en œuvre et a l'avantage de permettre une mesure directe.
- Les mesures électrochimiques à citer : les techniques de polarisation potentiodynamique, la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Les méthode DFT (théorie de densité fonctionnelle).
- Méthode d'évolution de l'hydrogène

### 4.2.1 Les Mesure Gravimétrique :

#### 4.2.1.1 Définition :

Parmi les méthodes d'évaluation des métaux exposés à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques basées sur les tests de perte de masse. La méthode de perte de masse est facile à utiliser, ne nécessite pas beaucoup d'équipement, et permettent d'estimer directement la vitesse corrosion de l'acier

immergé dans l'électrolyte en présence d'agents agressifs, dans notre cas les ions chlorures [Sail, 2013].

Les mesures gravimétriques sont connues comme moyens de mesure de la corrosion, aucune indication sur les premières recherches par perte de masse n'a été signalée dans la littérature [Muralidharan et al, 2000],

Le matériel nécessaire pour ces mesures :

- une polisseuse,
- un bain thermostat,
- une balance de haute précision,
- un séchoir électrique, des béchers,
- un pH mètre

L'inconvénient de cette méthode qu'elle ne permet pas de traiter les mécanismes impliqués dans le processus de corrosion.

#### **4.2.1.2 Principe des mesures gravimétriques:**

La méthode gravimétrique est l'une des méthodes les plus précises en chimie analytique

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

Le principe de cette méthode repose sur la perte de masse " $\Delta M$ ", subie par l'échantillon de surface " S " pendant le temps "t" d'immersion dans une solution maintenue à température constante [Larabi, 2004].

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

M1 : La masse de l'échantillon au début de l'essai (mg).

M2: La masse de l'échantillon à la fin de l'essai (mg).

$\Delta M$  : La vitesse de corrosion (mg/cm<sup>2</sup>.h).

S : La surface de l'acier exposée en cm<sup>2</sup>.

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

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$\text{ELG (\%)} = (V_0 - V_{\text{inhib}} / V_0) * 100 \quad \text{Eq (2)}$$

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

La vitesse de corrosion peut être déterminée par les recommandations Rilem; les taux de corrosion sont calculés en utilisant la formule (3) :

$$V_{\text{corr}} = \frac{(8.76 \times 10^7 \times W)}{A \cdot T \cdot D} \text{ (\mu m/y)} \quad \text{Eq (3)}$$

Où :

W : la perte de masse (g).

A : l'aire (cm<sup>2</sup>).

T : le temps d'immersion(h).

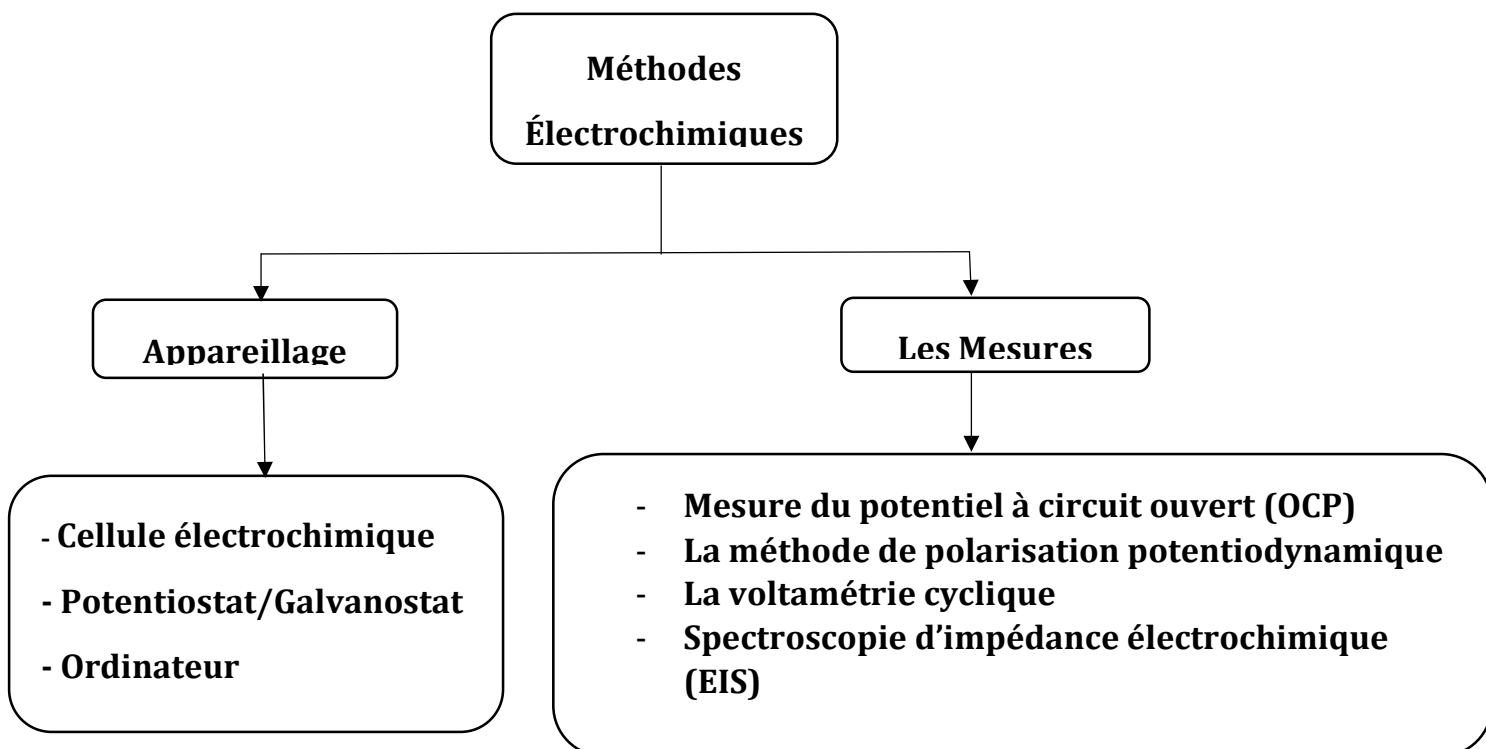
D : la densité de l'acier (g/cm<sup>3</sup>). [Rakanta et al, 2013]

### 4.3 Les Méthodes électrochimiques :

Compte tenu des propriétés électrochimiques de la corrosion, les méthodes d'essais électrochimiques consistent à déterminer les caractéristiques d'interface

spécifiques et les paramètres diélectriques entrant en jeu lors de la réaction électrochimique.

L'organigramme présenté montre les mesures électrochimiques utilisées pour suivre l'évolution de la corrosion. (Voir Figure 4.1)



**Figure 4.1** : Organigramme décrivant les mesures électrochimiques.

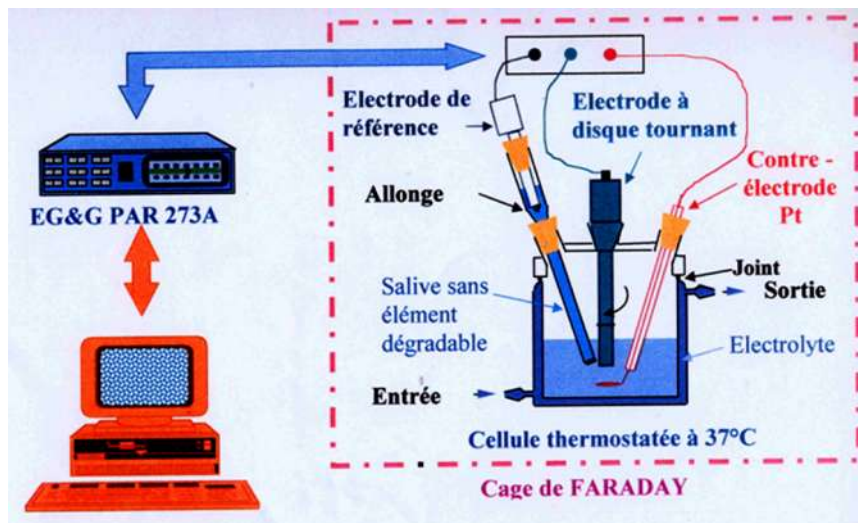
L'électrochimie est une technologie qui étudie l'utilisation de la simulation électrique pour analyser la réactivité chimique du système en analysant les mécanismes d'oxydation et de réduction dans la réaction.

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule électrochimique, qui contient trois électrodes : une électrode de travail (ET), qui est l'échantillon à



tester, une contre-électrode (CE) pour le passage du courant et une électrode de référence (ER), qui sert d'étalon.

Les trois électrodes sont immergées dans la solution à tester (électrolyte). (Voir Figure 4.2).



**Figure 4.2** : Schéma d'une cellule électrochimique (campus.cerimes.fr)

- **Electrode de travail (ET) :**

Elle représente la zone de recherche où se situe le matériau dont on veut connaître ses caractéristiques.

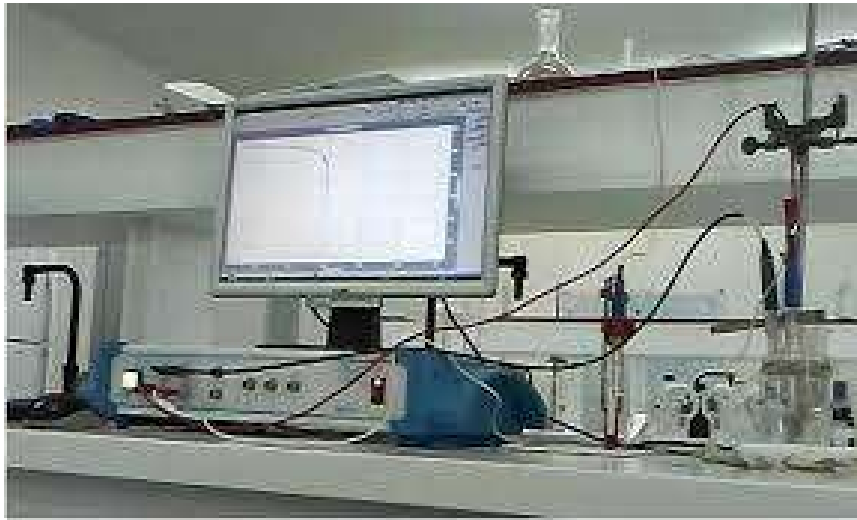
- **Electrode de référence (ER) :**

Cette électrode a un potentiel spécifique et constant, donc un potentiel défini avec précision qui peut être appliqué à l'électrode de travail.

- **La contre électrode (CE) :**

La contre-électrode est le conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet au courant dans l'électrode de travail de traverser la solution. Il est généralement constitué de métaux inertes tels que le platine et le graphite.

- La cellule électrochimique est connectée à un potentiostat/galvanostat piloté par un ordinateur pour collecter et traiter les données, ainsi qu'un électromètre pour assurer la liaison entre la batterie électrochimique et le potentiostat. (Voir Figure 4.3).



**Figure 4.3 :** Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure utilisé au laboratoire (docplayer.fr).

#### 4.3.1 Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) :

-Le potentiel à circuit ouvert (potentiel d'équilibre, potentiel de repos ou potentiel de corrosion) est l'une des techniques électrochimiques les plus simples utilisées pour suivre l'évolution potentielle des matériaux immergés dans le milieu.

-La technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) en fonction du sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré sans l'inhibiteur. Si l'inhibiteur a des propriétés mixtes, de petits changements de potentiel ne donneront aucune indication.

Cette méthode décrite par la norme américaine ASTM C-876 est largement utilisée en raison de sa simplicité.

-Le potentiel à moitié cellulaire (a.k.a. potentiel à circuit ouvert, potentiel de corrosion) est mesuré comme une différence de potentiel d'une armature par rapport à une électrode de référence à différents points d'une structure via un pont conducteur (une éponge) qui établit la conduction électrique entre l'électrode de référence et le béton. Il est utilisé pour déterminer la probabilité de corrosion des armatures. [Sail, 2013] (voir Figure 4.4).



**Figure 4.4 :** Instruments de mesure du potentiel de corrosion. (proceq.com)

-Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédance [Din, 2005].

En effet, la répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif, crée une différence de potentiel entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable ; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques. [Sail, 2013]

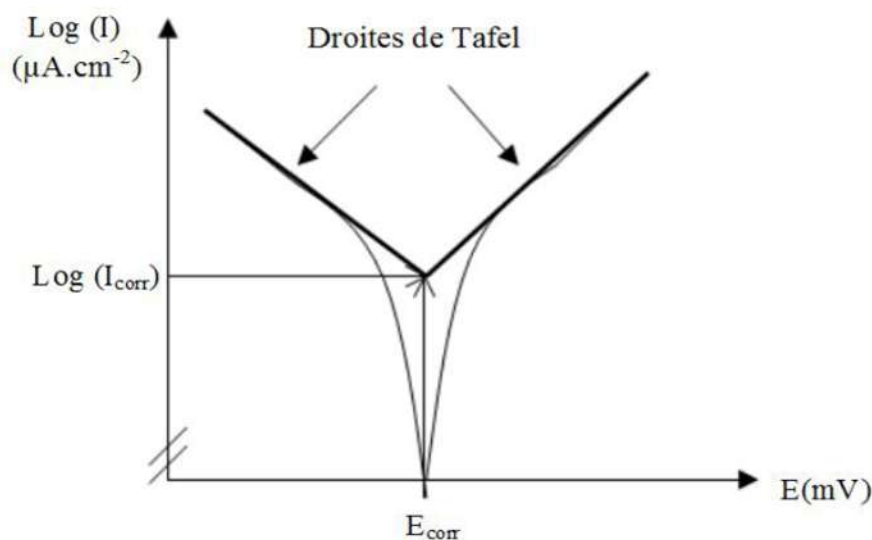
- On peut obtenir sa valeur en suivant l'évolution du potentiel en fonction du temps :  $E = f(t)$  [So'ylev, 2006]

-Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la «réactivité» ou à la « passivité ». Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de sa concentration et de sa température [Zendaoui, 2005].

#### 4.3.2 La méthode de polarisation potentiodynamique :

C'est une technique électrochimique à balayage potention-dynamique 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  $I_{corr}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) (voir Figure 4.5). 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 4.5:** Tracé des courbes de polarisation (droite de Tafel) [Hassoune, 2018]

- Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $V_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. [Yurt et al, 2006]
- Elle est basée sur le changement continu du potentiel appliqué à l'électrode de travail du domaine anodique (valeur négative du potentiel) au domaine cathodique, et enregistre chaque valeur de potentiel correspondant à la valeur de la densité de courant.
- Le potentiel électrique est exprimé en fonction de la densité de courant ( $I$ ) en chaque point de mesure, afin d'obtenir la courbe de polarisation.
- Ce dernier peut être utilisé pour déterminer le potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion d'un métal dans un état donné. (pente Tafel).
- L'avantage de cette méthode se reflète dans la possibilité d'une détection de corrosion localisée, d'une détermination facile et rapide de la vitesse de corrosion et par ailleurs de l'efficacité de la protection contre la corrosion [Telegdi, 2018].

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

$$EI(\%) = \frac{I_0 - I_{inhib}}{I_0} \times 100 \quad \text{Eq (4)}$$

Ou  $I_{inhib}$  et  $I_0$  désignent respectivement les densités de courant de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur.

### 4.3.3 La voltamétrie cyclique:

La voltamétrie cyclique consiste à effectuer un balayage linéaire du potentiel autour d'un endroit donné et à observer toute apparition et/ou disparition de phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction).

Certains paramètres, comme la vitesse de balayage, peuvent expliquer la réversibilité de certaines réactions.

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

### 4.3.4 La Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique couramment utilisée pour spécifier les mécanismes impliqués dans le processus de corrosion.

#### 4.3.4.1 Principe :

La mesure de l'impédance électrochimique comprend l'étude de la réponse du système électrochimique après interférence, qui est généralement un signal alternatif de faible amplitude.

- La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour étudier la corrosion des métaux non revêtus ou pour mesurer la capacité de protection des revêtements organiques. Cette technologie utilise un courant alternatif d'amplitude sinusoïdale pour envoyer un signal de stimulation à la surface de l'électrode de travail pour l'exciter, et la réponse obtenue est également sinusoïdale, ce qui peut renseigner sur la résistance de l'électrolyte et les propriétés électriques du matériel. La réponse enregistrée est convertie en fonction de la résistance et représentée en séparant la composante résistance (partie réelle) et la composante capacitive (partie imaginaire); le signal est converti par des représentations classiques : diagrammes de Nyquist et/ou tracé de Bode.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à superposer une interférence sinusoïdale de faible amplitude  $\Delta E$  à un point de fonctionnement fixe, exprimé en  $I\Delta E$ , et une pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ), le potentiel appliqué à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \quad \text{avec} \quad \Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq (5)}$$

-Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad \text{avec} \quad \Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad \text{Eq (6)}$$

$\Phi$  : correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Eq (7)}$$

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

-L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquistet/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples

- L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :
  - Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
  - Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractères systématiques en fonction de la fréquence [Pascale, 2005].

-La mesure de l'efficacité inhibitrice peut se faire aussi par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à partir de l'équation suivante : [Ashassi-Sorkhab et al, 2005] et [Hassoune, 2018].

$$EI_{R_{ct}}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{Eq (8)}$$

Où  $R_{ct}$  : résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteurs.

Et  $R_{ct0}$  : résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteurs.

#### 4.4 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

##### 4.4.1 Définition :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) « Density Functional Theory » est une méthode de calcul quantique utilisée pour étudier la structure électronique des échantillons.

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

Au cours de la dernière décennie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion basés sur l'informatique quantique a attiré une attention considérable. La théorie de la densité fonctionnelle basée sur l'informatique quantique (DFT) est largement acceptée comme "technologie verte d'inhibition de la corrosion" en raison de ses travaux théoriques.

Le DFT peut être utilisé pour concevoir des inhibiteurs de corrosion pour empêcher la corrosion de l'acier doux, de l'aluminium, du cuivre, du zinc et du magnésium dans les milieux aqueux. Le DFT est le moyen le plus simple d'étudier la structure moléculaire et le comportement des inhibiteurs de corrosion [Verma, 2018]



#### 4.4.2 Principe :

Dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), le principe est de déterminer divers paramètres chimiques quantiques comme :

- l'énergie orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (HighestOccupiedMolecular Orbital)
- l'énergie de l'orbitale moléculaire le plus bas inoccupée LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital)
- l'électronégativité absolue ( $\chi$ ),
- l'indice global d'électrophilicité ( $\omega$ ),
- le moment dipolaire ( $\mu$ ),
- la dureté globale ( $\eta$ ),
- la mollesse ( $\sigma$ ),
- l'affinité électronique (A),
- le potentiel d'ionisation (I),
- l'énergie de gap ( $\Delta E$ )

et le nombre d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad \text{Eq (9)}$$

$$\sigma = \frac{\eta}{2} \quad \text{Eq (10)}$$

$$\omega = \frac{\chi_{Fe}^2}{2\eta} \quad \text{Eq (11)}$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad \text{Eq (12)}$$

Où :

$\chi_{Fe}$  et  $\chi_{inh}$ : Représentent l'électronégativité absolue du fer et de la molécule inhibitrice respectivement

$\eta_{Fe}$  et  $\eta_{inh}$ : Les duretés globales du fer et de la molécule inhibitrice respectivement [Benbouguerra, 2018]

Les différents paramètres quantiques ont été calculés par la méthode B3LYP/6-31 G (d,p) de base pour tous les atomes dans les phases gazeuse et aqueuse, la géométrie des structures moléculaires synthétisées a été optimisée par le logiciel standard Gaussian09W [Bellal, 2019]

#### **4.5 Méthode d'évolution d'hydrogène :**

##### **4.5.1 : Définition :**

La présence d'atomes d'hydrogène dans le réseau métallique peut être très nocive, entraînant une perte de résistance mécanique et de ductilité. On pense généralement que l'hydrogène s'adsorbe d'abord sur la surface métallique avant d'entrer dans le réseau et diffuse sous forme d'ions.

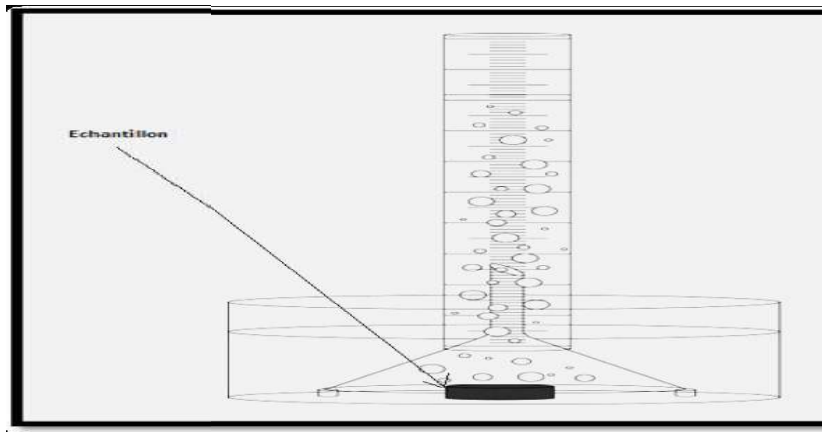
Les atomes d'hydrogène peuvent avoir diverses origines à savoir une corrosion électrochimique au cours de laquelle la réaction cathodique est traduite par proton réduction.

Une fois qu'ils ont pénétré le réseau cristallin, ils peuvent causer la fragilisation (les atomes d'hydrogène provoquent une perte marquée de la capacité de déformation plastique du métal, qui devient cassant) [Audisio, 2007]

##### **4.5.2 Objectif de la méthode :**

C'est une méthode largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion des matériaux, basée sur le fait que lors de la dissolution de l'acier, une partie égale d'hydrogène est produite en collectant l'hydrogène gazeux en évolution. La vitesse de corrosion peut être déterminée facilement et rapidement avec du matériels disponibles dans la plupart des laboratoires. [Feyerabend, 2014].

Une configuration commune est illustrée dans la figure 4.6 :



**Figure 4.6 :** Illustration schématique du montage pour la mesure du volume d'hydrogène dégagé [Feyerabend, 2014]

L'efficacité d'inhibition est calculée à partir du volume d'hydrogène par l'équation suivante :

$$EI (\%) = \left[ 1 - \frac{V_{Ht}^1}{V_{Ht}^0} \right] \times 100 \quad \text{Eq (13)}$$

Où :  $V_{Ht}^1$  représente le volume d'hydrogène dégagé au moment "t" pour une solution en présence d'inhibiteurs

$V_{Ht}^0$  : représente le volume d'hydrogène dégagé au moment "t" pour une solution en absence d'inhibiteurs

#### 4.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons donné une vue générale des méthodes les plus couramment utilisées pour détecter la corrosion ; qui sont : les méthodes gravimétriques (la perte de masse) et les méthodes électrochimiques.

Les efficacités inhibitrices des produits inhibiteurs sont calculées à partir de l'évolution des paramètres électrochimiques dans un milieu donné.

Les mesures gravimétriques restent des méthodes directes et simples pour refléter les phénomènes électrochimiques se produisant dans un milieu électrolytique. Ce qui permet de mieux d'analyser l'effet de protection et de détecter les substances adsorbées sur la surface traitée. Ces phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de ségrégation provoqués par la corrosion modifient la composition chimique et physique de la surface de l'acier.

Avec le développement continu du domaine de la recherche sur l'inhibition de la corrosion, les méthodes d'évaluation de la corrosion sont également continuellement développées pour mieux comprendre le processus de corrosion.

## *Conclusion générale*

La corrosion est un phénomène complexe et parfois difficile à expliquer, la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de nombreux facteurs inhérents au métal lui-même, à l'environnement de placement et aux conditions d'utilisation.

Dans ce mémoire, nous avons étudiée les techniques d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton armé. , les deux mécanismes les plus courants pour promouvoir le développement de la corrosion est la pénétration des chlorures et la carbonisation du béton. L'inhibiteur de corrosion est l'un des moyens de prévenir la corrosion électrochimique; il couvre une large gamme d'applications et de courants avantages facile à utiliser.

L'application des inhibiteurs de corrosion est l'une des technologies utilisées pour réduire le taux de corrosion en bloquant l'anode, la cathode ou les deux à la fois. Bien que de nombreuses études aient traité de l'impact de la protection pour prévenir la corrosion en ajoutant des inhibiteurs au béton frais pour une construction neuve, les comportements à long terme de ces bétons adjuvantés reste à étudier. L'inhibiteur doit non seulement pénétrer dans les pores du béton, mais aussi réussir à atteindre une concentration suffisante pour inhiber la corrosion.

L'inhibiteur de corrosion est une méthode mature de protection contre la corrosion des métaux. Ils ont l'ingéniosité d'être la seule intervention en milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, pour autant que les produits utilisés soient adaptés avec un coût modéré.

Des recherches approfondies sur ces composés au cours des 50 dernières années ont conduit à des produits ou mélanges de produits spécifiques correspondant à un système de corrosion donné (couple métal-milieu corrosif). Cependant, chaque cas de corrosion étant encore un cas particulier, il est nécessaire de comprendre les données de fonctionnement de base de ces inhibiteurs, leurs

restrictions d'utilisation et leur toxicité spécifique afin de pouvoir les utiliser dans une marge de sécurité suffisante.

D'autre part, les inhibiteurs verts amis de l'environnement sont devenus importants en tant que sources d'énergie renouvelables, facilement accessibles et acceptables pour l'environnement pour divers milieux. C'est une riche source d'ingrédients avec des effets inhibiteurs très élevés. Les inhibiteurs verts peuvent être extraits de plantes, polymères, acides aminés, médicaments... Ces composés peuvent être utilisés comme inhibiteurs de métaux car ils s'adsorbent à la surface du métal et bloquent les sites actifs, réduisant ainsi la vitesse de corrosion en formant un film protecteur autour de la barre d'acier, ils contrôlent la corrosion et agissent sur la surface de l'acier.

Les voies de recherche récentes utilisant les inhibiteurs verts comme inhibiteurs de corrosion doivent synthétiser de nouveaux composés à haute efficacité d'inhibition de la corrosion.

Aussi, l'ajout des inhibiteurs minéraux au béton frais ou au mortier de réparation c'est une méthode très efficace pour protéger les barres d'acier de la corrosion elles sont convient également pour le traitement des murs extérieurs sur des surfaces en béton durci

Et pour finir on a exposé les méthodes classiques d'évaluation de la corrosion: la méthode de perte de masse (gravimétrie) et les méthodes électrochimiques.

L'étude des phénomènes liés à la corrosion ne se limite pas à l'analyse électrochimique ou gravimétrique. En effet, la mise en œuvre la plus proche des conditions réelles d'utilisation du matériau à protéger, ou d'autres technologies pouvant éclairer l'occurrence d'informations plus précises, afin de compléter les recherches électrochimiques. Le but c'est de décrire brièvement certaines des techniques conventionnelles utilisées dans la recherche sur la corrosion.

Fondamentalement, nous pouvons utiliser la technique électrochimique, la technique gravimétrique ou la technique de la physique hétérotopique (telle que la technologie de chimie quantique.

Ainsi, des méthodes d'analyse de surface permettent d'identifier la morphologie de la surface métallique en présence d'inhibiteurs de corrosion en analysant le film protecteur formé en surface, la structure du film et l'identification des éléments chimiques présents et leur le pourcentage peut également être détecté par ces méthodes.

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



## Références Bibliographiques

### A

- [Abbes, 2014] A. ABBES. « Évaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles d'AmoidesVerticillata «NOUHA » de la région de Tlemcen ». Mémoire de Master. Université de Tlemcen (Algérie), 2014.
- [Abdel-Gaber et, 2008] Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Khamis, E., &Abd-El-Khalek, D. E. (2008). Investigation of figleafextract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO<sub>3</sub> calcareousdeposits. *Desalination*, 230(1-3), 314-328. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.005>
- [Abod et al, 2019] ABOD, B. M., AL-ALAWY, R. M., KHADOM, A. A. & KAMAR, F. H., 2019. Experimental and TheoreticalStudies for Tobacco LeafExtract as an Eco-friendly Inhibitor for Steel in Saline Water. Springer Nature Switzerland, 16 Juillet
- [ABRUDEANU et al, 1997] ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M. (1997). Durabilitate șicoroziune – tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești.
- [Afia et al, 2013] AFIA, L. ; SALGHI, R. ; ZARROUK, A. ; ZARROK, H. ; BAZZI, E. H. ; HAMMOUTI, B. ; ZOUGAGH, M., Comparative Study of Corrosion Inhibition on Mild Steel in HCl Medium by Three Green Compounds : ArganiaspinosaPress Cake, Kernels and HullsExtracts. *Transactions of the Indian Institute of Metals*
- [Alain, 2015] ALAIN, 2015. QU'EST CE QU'UN PRODUIT HYDROFUGE?. Octobre 2015.
- [Aliane et al, 2017]L. ALIANE, A-K. AMAZOUZ. « Evaluation de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de Mentha x piperita L. et Cupressus sempervirens L ». Mémoire de master. Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2017.2013, 66 (1), 43-49.
- [Alonso et al, 1995] ALONSO C., ANDRADE C., ARGIZ C. ET MALRIC B., (1995); Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F as inhibitor of corrodingreinforcement in carbonatedconcrete, Espagne
- [Ampleman, M., 2016] AMPLEMAN, M., 2016. Comment la métallisation protège-t-elle le substrat en acier?. mars.

- [Anitha et al, 2019] ANITHA, R. et al., 2019. Implications of eco-addition inhibitor to mitigate corrosion in reinforced steel embedded in concrete. *Construction and Building Materials*, 08 Avril, pp. 246-256.
- [Apostolopoulos et al, 2006] APOSTOLOPOULOS C A., MICHALOPOULOS D., Effect of corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel, *Journal of materials engineering and performance*, ASM International, 15 (2006), 742-748.
- [Areas et al, 2002] M. AREAS, A. CONDE et J. DAMBORENEA, «Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinplate,» *Corrosion science*, vol. 44, p. 511–520, 2002.149
- [Ashassi-Sorkhab et al, 2005] ASHASSI-SORKHAB., H., SHAABANI, B. et SEIFZADEH, D. 2005. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*. 2005, Vol. 50, pp. 3446-3452.
- [Athmani, 2013] ATHMANI, S., « Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, » *Université Mohamed- Chérif Messaidia, Souk Ahras, Mémoire de Magister*, 2013.
- [Audisio, 2007] AUDISIO, S. (2007). "Le livre multimedia de la corrosion" (éd. 2e édition). (I. Lyon, Éd.)
- [Audisio et al, 2010] AUDISIO, S. et BERANGER, G. 2010. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. Lyon, France : METIS LyonTech, 2010.
- [Aurenti, M., 2016] AURENTI, M., 2016. *Lasure béton*. Novembre.

**B**

- [Balayssac et al, 1997] [J. -P. BALAYSSAC](#), [Ch. -H. DETRICHE](#), [N. DIAFAT](#), 1997 Influence de la durée d'une cure humide sur les caractéristiques mécaniques de bétons d'usage courant. Juin.
- [Bellal, 2019] BELLAL, Y. (2019). Synthèse et caractérisation physicochimique de basse de schiff : application dans la protection contre la corrosion des armatures du béton. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie.

- [Bastidas et al, 2013] D. M. BASTIDAS, M. CRIADO, V. M. LAIGLESIA, S. FAJARDO, A. LAIGLESIA, and J. M. BASTIDAS, *Cem. Concr. Compos.*,43(2013)31.
- [Batis, 2003] BATAIS G., ROUTOULAS A., RAKANTA E., Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003), 109–115
- [Bear Parkway et al, 2020] BEAR PARKWAY, St. PAUL, MN., 2020. *INHIBITEURS DE CORROSION MIGRATEURS*. s.l.:s.n.
- [Benali et al, 2007] BENALI O., LARABI L., TRAISME M., GENGEMBRE L., HAREK Y., Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO<sub>4</sub>, *Applied surface science*, Ed. Elsevier, 253 (2007), 6130-6139.
- [Benbouguerra, 2018] BENBOUGUERRA, K. (2018). "Synthèse, caractérisation, mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de corrosion et des propriétés biologique d'une nouvelle série de dérivées  $\alpha$ -aminophosphonates : étude expérimentale et théorique" .thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Algérie.
- [Benouali, 2016] D. BENOUALI. « Extraction et identification des huiles essentielles, Polycopie Cours, Séparation et analyse des biomolécules Master 2: Contrôle de qualité, Université des Sciences et de la Technologie Oran, Algérie, 2016
- [Bethencourt et al, 1998] M. BETHENCOURT, F.J.BOTANA, J.J.CALVINO, M. MARCOS, M. A.RODRIGUEZ et CHACON, «Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminumalloys:areview,» *Corrosion science*, vol. 40, n° %111, pp. 1803-1819, 1998.essentielles ». Mémoire de Master. Université d'Oran (Algérie), 2016
- [Bommersbach, 2005] P. BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, N0 .05ISAL0060, 2005.

- [Bousbia, 2011] N. BOUSBIA. « Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires ». Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure Agronomique (Ex – INA El Harrach – Alger), 2011.
- [BOUTEILLER, V., 2005] BOUTEILLER, V., 2005. *Traitements électrochimiques*. s.l.:s.n.
- [Bouyahiaoui, 2017] M.A. BOUYAHIAOUI. « Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien ». Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie), 2017.
- [Bouzekri.O, 2015] O. Bouzekri, « contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier c38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-thiazoles », mémoire, Université Sidi Mohammed ben Abdellah, 2016.
- [Brière, C., 2018] BRIERE, C., 2018. La protection cathodique par anodes sacrificielles : adaptation du système pour la Sphinge « au parapluie », épreuve en béton armé », *Technè*, 46 | 2018, 104-108.
- [Brixi, et al., 2021] BRIXI, N. K. CHERIF R., BEZZAR A., SAIL L., AITMOKHTAR A., 2021. Effectiveness of henna leaves extract and its derivatives as green corrosion inhibitors of reinforcement steel exposed to chlorides, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2021
- [Broomfield, 1999] BROOMFIELD, J., corrosion inhibitors for steel in concrete. *concrete international* 1999, 44, 7

## C

- [Cano et al, 2003] E. CANO, P. PINILLA, J. POLO et P. BASTIDAS, «Copper a suitable green corrosion inhibition by fast green; fuchs in acid and basic compound in citric acid solution,» *Material corrosion*, vol. 54, p. 222–228, 2003.
- [CEFRACOR, 2011] CEFRACOR, 2011. *La protection cathodique par courant imposé*. Paris: tous droits réservés 28 Rue Saint Dominique.

[Chakri, 2015]S. CHAKRI. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2015. France

[Conant, 1974] .B, CONANT. , THEODORE WILLIAM RICHARDS, Biographical Memoir, 1974, National Academy of Sciences, USA.

[Constantin, 2011]F. CONSTANTIN, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2011

## D

[Da Rocha et al, 2010] DA ROCHA, J. C. ; DA CUNHA PONCIANO GOMES, J. A. ; D'ELIA, E., Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peelaqueousextracts. *Corrosion Science* 2010, 52 (7), 2341-2348.

[Deschepper, 2017] R. Deschepper. « Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie ». Thèse de Doctorat. Université de Marseille(France), 2017.

[De Souza et al, 2009] DE SOUZA, F. S. ; SPINELLI, A., Caffeicacid as à green corrosion inhibitor for mildsteel. *Corrosion Science* 2009, 51 (3), 642-649.

[Devaux, 2016]DEVAUX, G., 2016. *fabrication du thé fabriquer son thé vert genmaicha au riz soi-meme*. s.l.:s.n.

[Devikala et al, 2019] DEVIKALA, S., KAMARAJ, P., ARTHANAREESWARI, M. & PAVITHRA, S., 2019. Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetidaextractin 3.5% NaCl. *matérialtoday* , pp. 590-601

[Din, 2005] DIN STIRBU E.L., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, Novembre, (2005), pp. 30-35.

[Ducros, 2006] DUCROS, J. B., 2006. Schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes. s.l.:s.n.

[DUPRAT et al, 1982] DUPRAT M., BONNEL A., DABOSI F., (1982) ; Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl a 3%, France

## E

[Eddy et al, 2009] EDDY, N. O. ; ODOEMELAM, S. A., Inhibition of corrosion of mildsteel in acidic medium using ethanolextract of Aloe vera. *Pigment & Resin Technology* 2009, 38 (2), 111-115.

[Elshami et al, 2018] ELSHAMI, A., BONNET, S., KHELIDJ, A. & SAIL, L., 2018. *Effectiveness of corrosion inhibitors in simulated concrete pore solution*, European Journal of Environmental and civil engineering

[ERSIGROUP, 2017] ERSIGROUP, 2017. Barres spéciales - Armatures époxy.

[Etteyeb et al, 2007] N. ETTEYEB, L. DHOUBI, H. TAKENOUTI, M. C. ALONSO, and E. TRIKI, *Electrochim. Acta.*,52(2007)7506.

## F

[Feyerabend, 2014] FEYERABEND, F. (2014). "In vitro analysis of magnesium corrosion in orthopaedic biomaterials. Biomaterials for bio generation", pp. 225-248. doi:10.1533/9780857098104.2.225

[FIAUD, 1990] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 14pp disponible sur [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), 1990

## G

[Ghods et al, 2009] GHODS P, ISGOR OB, MCRAE B, et al. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cem Concr Comp.* 2009;31(1):2-11

[Gobain, 2018] GOBAIN, S., 2018. *Réparer les bétons dégradés*. [<https://www.fr.weber/gros-oeuvre-et-travaux-publics/repparer-les-betons-degrades>].

[Guiraud, 2017] GUIRAUD, P., 2017. Réparation des ouvrages en béton armé dégradés par corrosion des armatures. Février [<https://www.infociments.fr>]

[Guiraud, 2018] GUIRAUD, P., 2018. Prévention des phénomènes de corrosion des armatures en acier dans le béton. Avril <https://www.infociments.fr/betons/prevention-des-phenomenes-de-corrosion-des-armatures-en-acier-dans-le-beton>.

## H

[Haddadi et al, 2019] HADDADI, S. A. et al., 2019. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglansregia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 12 Avril. pp. 682-699

[Hameurlaine et al, 2010] S. HAMEURLAINE, N. GHERRAF, A. BENMNINE, and A. ZELLAGUI, "Inhibition effect of methanolic extract of *Atractyliserratu*-on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 2, no. 4, pp. 819–825, 2010.

[Hamner, 1973] E. HAMNER NORMAN, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).

[Hassoune, 2018] 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.

[Hassoune et al, 2020] HASSOUNE M, BEZZAR A, SAIL L, GHOMARI F, 2020. Chloride threshold value to initiate steel corrosion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, p. 19.

[Hireche et al, 2019] B. HIRECHE, H. FERHAT. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (*Cupressus Sempervirens*. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie), 2019

[Holcim, 2019] HOLCIM, 2019. *Dégradations liées à la corrosion de l'armature*. [<https://www.holcimpartner.ch/fr/betonpraxis/degradations-liees-a-la-corrosion-de-larmature>] Avril

[Holloway, 2004] HOLLOWAY L., NAIRN K., FORSYTH M., Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), 1435 – 1440

## J

[Jamil et al, 2003] JAMIL H. E., MONTEMOR M. F., BOULIF R., SHRIRIA A., Ferreira M. G. S., (2003); An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete, Maroc.

[Jang et al, 1995] Jang J. W., Iwasaki I., Gillis H. J., Weiblen P. W., (1995); Effect of corrosion-inhibitor-added deicing salts and salt substitutes on reinforcing steels: II. Influence of temperature and oxygen content, USA.

[Jean, 2020] JEAN, M., 2020. *vertus et bienfaits santé d'une plante miracle paulownia*.

[JDTechnologies, 2021] JDTECHNOLOGIES, 2021. *L'accumulation des produits de corrosion et l'éclatement de l'enrobage*.

[Joceline, 2008] JOCELINE J. (Setra), Taché G. (CEBTP), *Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion*, 2008, AFGC, Paris, p. 107

## K

[Khaled, 2009] KHALED, K. AL-QAHTANI M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution : Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 1, 150-158, 2009



[Kovaleva, 2017] KOVALEVA, K., 2017. *couper la moitié de mangue, orange et fruit de la passion isolé sur fond blanc comme élément de la conception de l'emballage.*

[Kumar et al, 2018] KUMAR D, JAIN V, RAI B., 2018. Un ravelling the mechanisms of corrosion inhibition of iron by henna extract:. Corrosion Science, pp. 102-109.

## L

[Lakshmi Praba et al,] K.LAKSHMI PRABA , SHAMEELA RAJAM and A.SUBRAMANIYA, Journal of Chemcial and pharmaceutical Research,

[Lamamra, Sans année]M. LAMAMRA. « Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de Tinguarrasicula (L.) Parl. et de Filipendulahexapetala Gibb ». Mémoire de Magister. Université de Sétif (Algérie), Sans année

[Larabi et al, 2004] LARABI L., Etude électrochimique du comportement du Poly (4-vinylpyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide, Thèse de Doctorat, 2004, Université de Tlemcen, Algérie.

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

[Loto et al, 2013] LOTO, C. L. JOSEPH, O. O., 2013. Inhibition Effect of Vernonia amygdalina Extract on the. International Journal of Electrochemical Science, 8(2013)11087 - 11100

## M

[Mammoliti et al, 1999]MAMMOLITI L., HANSSONA C. M., HOPE B. B., (1999); Corrosion inhibitors in concrete Part II: Effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions, Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 10, , 1583-1589

[Marmi, 2017] MARMI, HAYAT (2017) *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs.* Thèse de Doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra.

- [Matthieu, 2008] MTTTHIEU C., Technologie pour étendre la durée de vie des structures en béton MCI® inhibiteurs de corrosion migrants, Cortec, 2008, USA.
- [Memento, D., 2021] MEMENTO, D., 2021. Corrosion des métaux et bétons. [<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons>] Janvier 2021.
- [MILLET, 2008] MILLET, J. P. (2008). Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti.
- [Monticelli et al, 2000] MONTICELLI C., FRIGNANI A., TRABANELLI G., (2000) ; A study on corrosion inhibitors for concrete application, Cement and Concrete Research 30(4):635-642
- [Morris, 2003] MORRIS W., VICO A., VAZQUEZ M., The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete, Journal of Applied Electrochemistry, 33 (2003),1183–1189.
- [Muralidharan et al, 2000] MURALIDHARAN S., SARASWATHY V., THANGAVEL K., SRINIVASAN S., Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete, Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000), 1255-1259.

## N

- [NACE, 1965] NACE, Glossary of Corrosion Terms. In *Materials protection Vol.4*, 1965 ; pp 79-80.

## O

- [OULABBAS, 2019] OULABBAS, A. (2019). Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, , Algerie.
- [OXAND, 2002] Oxand, solutions for durability, fiche technique- corrosion des armatures- carbonatation, 2002

**P**

- [Page et al, 1983] PAGE CL, VENNESLAND O. Pore solution compositions and chloride binding capacity of silica fume cement paste. *Mat Constr.* 1983;16:19–25.
- [Parkway et al, 2020] BEAR. PARKWAY, S. P., 2020. INHIBITEURS DE CORROSION MIGRATEURS. MCI
- [Pascale, 2005] B.PASCALE, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, thèse de doctorat, 2005, Lyon, France.
- [Pierron, 2014] CH. PIERRON. « Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France : exemples d'applications en gériatrie-gérontologie et soins palliatifs ». Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014
- [Piochon, 2008] M. PIOCHON. « Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne : composition chimiques, activités pharmacologiques et hémi-synthèse ». Mémoire de Master. Université du Québec à Chicoutimi (Canada), 2008
- [Pradityana al, 2016] PRADITYANA, A. et al., 2016. Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution by MyrmecodiaPendans Extract. *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Corrosion*, <https://doi.org/10.1155/2016/6058286>

**R**

- [Rahim et al, 2007] A. A. RAHIM, E. ROCCA, J. STEINMETZ, M. J. KASSIM, R. ADNAN, and M. SANI IBRAHIM, "Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 2, pp. 402–417, 2007
- [Raja et al, 2008] P. RAJA ET M. SETHURAMAN, « Natural product as corrosion inhibitor for metals in media,» *Materials letters*, vol. 62, p. 113, 2008.
- [Rakanta et al, 2013] RAKANTA, E., ZAFIEROPOULOU, T., & BATIS, G. (2013). Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor. *Construction and Building Materials*, 44, pp. 507-513. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.30 Théorie de la

fonctionnelle de la densité. Consulté le juillet 23, 2020, sur Wikipédia: <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Th%C3%A9orie de la fonctionnelle de la densité&oldid=168783964>

[Ramoškiene et al, 2002] RAMOSKIENE E., GLADKOVAS M., ŠALKAUSKAS M., Validation of salt spray corrosion test, AccredQual Assur, Practitioner's Report, Ed. Springer, 8 (2002), 235-241.

## S

[Sail et al, 2011] SAIL L, GHOMARI F, BEZZAR A, et al. Mass loss for assessment of the inhibitory efficiency of products to basis of phosphate. *Canad J EnvirConstrCiv Engin.* 2011;5:111-117.

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

[Sail et al, 2019] SAIL, L., & Benbrahim, A. (2019). Comparative behavior study of steel corrosion inhibition kinetics by three phosphate inhibitors with mass loss measurements. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 48-66

[Salghi et al, 2001] Salghi R., Bazzi L., Hammouti B., Kertit S., Bouchart A., El Alami Z., (2001) ; Effet de l'addition de composés inorganiques sur le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu bicarbonate, Maroc

[Shabani-Nooshabadi et al, 2015] SHABANI-NOOSHABADI, M. & GHANDCHI, M., 2015. Santolinachamaecyparissusextract as a natural source. *Analytical Chemistry* : s.n

[Shalabi et al, 2019] Shalabi, K., & Abdel Nazeer, A. (2019, juin 10). Ethoxylates nonionic surfactants as promising environmentally safe inhibitors for corrosion protection of reinforcing steel in 3.5 % NaCl saturated with Ca(OH)<sub>2</sub> solution. *Journal of Molecular Structure*, 863-876.

[Shi et al, 2014] J. J. SHI and W. SUN, *Cem. Concr. Compos.*, 45 (2014) 166.

[Smart et al, 1990] SMART NR, SCOTT PM, PROCTER R. Repassivation kinetics and stress corrosion of mild steel in phosphate solutions. *Corr Sci.* 1990;30(8-9):877-901.

- [Smokefoot, 2009] SMOKEFOOT, 2009. *structure of caffeic acid as an intermediate*. s.l.:s.n.
- [Somers et al, 2016] SOMERS, A.E., et al. 2016. Recent Developments in Environment-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel. *Journal of the Indian Institute of Science*. 2016, Vol. 96, 4, pp. 285-292.
- [Soylev, 2006] SOYLEV, T.A., RICHARDSON, M.G. (2006). Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art. report, Turkey
- [Soylev et al, 2008] SOYLEV T.A, RICHARDSON M.G , Corrosion inhibitors for steel in concrete. State-of-the report, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), 609-622

## T

- [Taleb et al, 2012] Taleb, I., Hisham, A., & Yasmin, A. M. (2012). The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 456–462. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.06.009>
- [Telegdi, 2018] TELEGDI, J., SHABAN, A., & VASTAG, G. (2018). Biocorrosion—Steel. *Encyclopedia of interfacial chemistry*, pp. 28-42. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7
- [THOMAS, 1987] THOMAS N. L., (1987); Corrosion problems in reinforced concrete: why accelerators of cement hydration usually promote corrosion of steel, UK

## V

- [Verma, 2018] VERMA, D. K. (2018). Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing corrosion inhibitors in aqueous phase. doi:10.5772/intechopen.78333
- [Vololonirina, 2011] O.M.VOLOLONIRINA, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, 2011

[Voulgari et al, 2019] VOULGARI, E., ZACHAROPOULOU, A., CHOUSIDIS, N. & BATIS, G., 2019. Effect of Organic Coating Corrosion Inhibitor on Protection of Reinforced Mortar. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, pp. 7, 20-34.

## W

[Waldrip, 1948] H.E. WALDRIP, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. *Corrosion*, 4, 611 (1948).

[Wong et al, 2000] Wong Janga Ji W., Hagenb M G., Engstromb G M., Iwasaki I., (2000); Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> Distribution in Concrete Slabs Ponded by Corrosion-Inhibitor-Added Deicing Salts, Koréa.

## X

[Xu et al, 2015] XU, J. X., GAO, G. F., JIANG, L. H. & PANG, D. P., 2015. Corrosion protection of reinforcing steel with kelp. *Materials Research Innovations*, Volume 19, 2015 - Issue sup1: 2014 International Conference on Advance Material Research and Application

[Xu et al, 2019] XU, W., HANA, E.-H. & WANGA, Z., 2019. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl. *Journal of Materials Science & Technology*, 64-75.

## Y

[Yaacoub et al, 2018] R. YAACOUB, I. TLIDJANE. « Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de *Cuminumcyminum* L. et de *Foeniculumvulgare* mull extraire par hydrodistillation et CO<sub>2</sub> supercritique : étude comparative ». Mémoire de Master. Université de Oum El Bouaghi(Algérie), 2018

[Yohai et al, 2016] L. YOHAI, M. B. VALCARCE, and M. VAZQUEZ, *Electrochim. Acta*, 202(2016)316.

[Yurt et al, 2006] YURT, A., ULUTAS, S. ET DAL, H. 2006. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*. 253, 2006, Vol. Issue 2, pp. pp 919-925.

## Z

[Zamfir, 1994] S. ZAMFIR, R. VIDU, V. BRINZOI, Coroziume amateriale lormitalice, Ed. Didactica si pedagogica, R.A. Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, 1994.

[Zendaoui, 2005] ZENDAOUI A., Caracterisation de deux états structuraux d'anodes reactives a base de zinc et d'aluminium, Mémoire de Magister, Juin, (2005), Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, 14-48.

[Zhang et al, 2019] Zhang, J., Lu, X., Zhang, L., Zhu, C., Zhang, Y., & Wu, T. (2019, Avril 14). Corrosion-Inhibition Effect of Different Phosphate Compounds for Carbon Steel in Chloride-Contaminated Mortars. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*.

### Site web (figure) :

[[campus.cerimes.fr](http://campus.cerimes.fr)]

[[clemspcreims.free.fr](http://clemspcreims.free.fr)]

[[docplayer.fr](http://docplayer.fr)]

([proceq.com](http://proceq.com))

[[technichem.be](http://technichem.be)]