

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université ABOU-BEKR-BELKAID-TLEMCEM



**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie Civil**

**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER**

**Option : Structures**

Présentée par

**BENMOSTEFA AISSA                      &                      ABDELLAOUI MOHAMMED**

**Utilisation de la technique de phosphatation comme  
Moyen de protection des armatures dans le béton**

Soutenue devant le jury composé de

**Pr BENOSMAN A. S.**

**Mr HOUTI F.B.**

**Pr SAIL L.**

ESSA Tlemcen Président

Univ. Tlemcen Examineur

Univ. Tlemcen Encadrante

**Année universitaire 2020/2021**

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** tout puissant qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous présentons nos remerciements à notre encadrant Professeur « *SAIL LATEFA* » qui a dirigé ce travail. Nous la remercions également pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications, qui ont été pour nous un soutien particulièrement efficace pendant la réalisation de ce travail à bon part.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions aussi nos parents, nos frères et sœurs pour leur réconfort et soutien durant tout notre parcours.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces Aissa*

*Je tiens à dédier ce travail à :*

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

*A mes sœurs : Nabila, Ibtissem, Meriem*

*A me frère: Mohammed, Abdelkader, Younes*

*A tous ceux qui sont chers à mon cœur.*

*A tout mes amis .*

*A mon cher ami, mon binôme ABDELLAOUI Mohammed, il était un bon coéquipier, je le remercie de m'avoir accompagné dans ce travail et pour son précieux travail d'équipe, ainsi que sa famille.*

*Pour leur présence à tous les instants partagés.*

## *Dédicace : Mohammed*

*Je dédie ce modeste travail :*

- *A la Plus perle du monde, qui m'a donné l'amour, la patience, le soutien et le courage ...ma chère mère.*
- *A celui qui reste toujours à mes côtés, mon cher père.*
- *A mes chers frères.*
- *A ma chère sœur . .*
- *A toute ma petite famille pour leur amour et soutien inconditionnel, leur patience et leurs encouragements.*
- *A tous ceux qui sont chers à mon cœur*
- *A tout mes amis .*
- *Sans oublier mon cher ami, mon binôme **BENMOSTEFA Aissa**, il était un bon coéquipier, je le remercie de m'avoir accompagné dans ce travail et pour son précieux travail d'équipe, ainsi que sa famille .*

# Table des Matières

Résumé.....	I
Liste des Figures .....	II
Liste des Tableaux .....	III
<b>Introduction générale :.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton .....</b>	<b>2</b>
1. Introduction.....	3
2. Notions sur la corrosion des armatures dans le béton .....	3
2.1. Mécanisme de corrosion des barres d'armature dans le béton.....	3
2.2 Les Facteurs affectant la corrosion des armatures .....	6
2.3 Solutions et remèdes adaptés .....	6
2.4 L'état de corrosion des armatures dépendant du temps.....	7
2.5 Les Raisons de la corrosion.....	8
2.5.1. Perte d'alcalinité due aux chlorures .....	8
2.5.2 Fissures dues à une charge mécanique .....	11
3. Méthodes de protection contre la corrosion des armatures dans le béton .....	11
3.1. La Protection du béton: .....	11
4. Conclusion.....	21
<b>Chapitre 2 : Notions sur la technique.....</b>	<b>22</b>
de phosphatation .....	<b>22</b>
1. Introduction :.....	23
2. Définition de la technique de phosphatation .....	23
3. Procédé de la méthode : .....	23
4. Historique et évolution : .....	24
5. Les types de phosphatation : .....	27
5.1 La phosphatation amorphe :.....	27
5.2 La phosphatation cristalline:.....	28

6.	Accélération du processus de phosphatation :	28
6.1	Accélération chimique :	29
6.2	Accélération mécanique :	29
6.3	Accélération électrochimique :	30
7.	Les différentes étapes de la phosphatation :	30
7.1	Le Nettoyage :	32
7.2	Le Rinçage :	32
7.3	La Phosphatation :	32
7.4	Rinçage après phosphatation :	33
7.5	Étanchéité à l'acide chromique :	33
7.6	Séchage :	34
8.	Les mécanismes de la phosphatation :	34
8.1	L'attaque du métal par les acides:	34
8.1.1	L'acide phosphorique	35
8.1.2	Acidité libre	36
8.1.3	Acidité totale (concentration totale) :	36
8.1.4	Rapport d'acidités	36
8.2	L'accélération des bains de phosphatation des métaux :	37
8.3	Formation et croissance de la couche phosphatée :	38
9.	Caractéristiques de couches phosphatées :	39
9.1.	La structure de la couche de phosphatation :	39
9.2.	Poids des couches :	40
9.3.	Porosité des couches :	41
9.4.	La Résistance aux Alcalis :	42
10.	Application de la phosphatation dans le milieu cimentaire: Etat de l'art :	42
10.1	Etude en milieu neutre chloruré :	42
10.1.1	Evolution du potentiel de corrosion	43
10.1.2	Evolution de la résistance de polarisation	43
10.1.3	Analyse de l'interface métal/solution	44

10.2	Etude en milieu neutre carbonaté: .....	45
10.3	Etude en milieu alcalin ou cimentaire .....	46
10.3.1	Etude dans des milieux similaires à la solution interstitielle du béton	47
10.3.2	Solution (S2) saturée en chaux additionnée d'alcalins (pH 13,2)	51
10.3.3	Solution saturée en chaux additionnée d'alcalins et polluée par des chlorures (S2C) .....	51
10.3.4	Comportement à la corrosion de l'acier nu et phosphaté enrobé de béton en milieu chloruré.....	53
11	Conclusion : .....	54
<b>Chapitre 3: Composition des bains de phosphatation .....</b>		<b>55</b>
1.	Introduction.....	56
2.	Nature des bains de phosphatation .....	56
3.	Composition du bain phosphaté .....	57
3.1.	Techniques de phosphatation .....	58
3.2.	Composition des bains de phosphatation : Etat de l'art .....	59
4.	des avantages et les inconvénients de la technique de phosphatation :	71
4.1.	Les Avantages de la phosphatation : .....	71
4.2.	Les inconvénients de la phosphatation: .....	73
5.	Conclusion .....	78
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>80</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>		<b>82</b>

# Résumé

Dans le domaine de Génie civil, la durabilité des ouvrages en béton armé est principalement liée à la résistance de ces structures à la corrosion des armatures, qui est causé principalement par la carbonatation, ou par la pénétration des ions chlorures.

La protection de ces armatures est considérée comme un enjeu environnemental, sécuritaire et économique. Pour achever ce but, plusieurs moyens sont utilisés ; parmi ces modes de protection des armatures, on distingue ceux liés à l'élaboration des revêtements protecteurs de phosphates dans le milieu alcalin et cimentaire chloruré.

Dans cette optique, nous avons analysé des travaux de la littérature intégrant la technique de phosphatation des armatures avec les différents bains de compositions variées.

Ainsi, on a conclu que l'application des revêtements phosphatant demeure parmi les moyens efficaces de protection des armatures contre la corrosion.

**Mots clés :** Armature, Béton, Corrosion, Phosphatation.

# Abstract

In the field of Civil Engineering, the durability of reinforced concrete structures is mainly related to the resistance of these structures to the corrosion of their reinforcements, which is caused mainly by carbonation, or by the penetration of chloride ions.

The protection of these reinforcements is considered to be an environmental, security and economic issue. For this assessment, several methods are used; among these modes of reinforcement's protection, we distinguish those related to the development of protective phosphates coatings in alkaline and cement environments contaminated with chlorides.

In this optic, we analyzed works in the literature integrating the technique of phosphating reinforcements with different baths of various compositions.

Thus, it was concluded that the application of phosphate coatings remains one of the effective means of protecting reinforcements against corrosion.

**Keywords:** Reinforcement, Concrete, Corrosion, Phosphatation.

## المخلص

في مجال الهندسة المدنية ، ترتبط متانة الهياكل الخرسانية المسلحة بشكل أساسي بمقاومة هذه الهياكل لتآكل حديد الخرسانة، والذي ينتج بشكل أساسي عن الكربنة ، أو عن طريق دخول أيونات الكلوريد .

وتعتبر حماية حديد الخرسانة قضية بيئية وأمنية واقتصادية. لتحقيق هذا الهدف ، يتم استخدام عدة وسائل ؛ من بين هذه الطرق ، نميز تلك المتعلقة بتطوير الطلاءات الواقية للفوسفات في بيئات الأسمت الملوثة بالكلور.

في هذا الاعتبار ، قمنا بتحليل الأعمال و البحوث التي تدمج تقنية طلاء الفوسفات ذات حمامات مختلفة من تركيبات مختلفة .

وبالتالي ، تم التوصل إلى أن طلاء الفوسفات يظل أحد الوسائل الفعالة لحماية حديد الخرسانة من التآكل .

**الكلمات المفتاحية:** حديد الخرسانة ، خرسانة ، تآكل ، فوسفات.

## Liste des Figures

Figure 1: Représentation schématique des réactions électrochimiques de corrosion sur des armatures dans le béton . (Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review, 2014) .....	4
Figure 2: Progression de la corrosion dans le béton et écaillage éventuel .(Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review, 2014) .....	5
Figure 3: Les étapes de la corrosion des barres d'armature:Diagramme de Tuuti .	7
Figure 4: Mécanisme de la corrosion électrochimique.....	9
Figure 5: Traitement hydrofuge [maisonaprt.com] .....	12
Figure 6: Béton imperméable.(betonix.be).....	13
Figure 7: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	14
Figure 8: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur : a) anodique, b) cathodique et c) mixte. ....	16
Figure 9: Photo illustrant le processus du revêtement époxy .(technichem.be) ....	17
Figure 10: Mécanisme de protection de l'acier à l'aide du zinc. (helmut-fischer.fr) .....	18
Figure 11: Création d'une barrière contre la pénétration des ions chlorures.....	19
Figure 12: Traitement de déchloruration.....	20
Figure 13: Traitement de Traitement de ré-alcalinisation.....	21
Figure 14: Etapes de la technique de phosphatation .....	31
Figure 15: Régénération systématique de H3PO4 dans les solutions phosphatantes.....	35
Figure 16: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5%: (a) nu (b)et revêtu CC3 et (c) revêtu CC10.(Lazar, 2008) .....	43
Figure 17: Evolution de la résistance de polarisation de l'acier en milieu NaCl 3,5% (a) nu (b) revêtu CC3 et (c)revêtu CC10 .(LAZAR, 2008) .....	44
Figure 18: Observation macroscopique de l'acier nu (a) et phosphaté (b) CC3-(c)CC4après 44 h d'immersion dans la solution NaCl 3,5%. (LAZAR, 2008) .....	44

Figure 19: Photos MEB sur la couche après 44h d'immersion dans la solution NaCl 3,5%: (a) ensemble et (b) produits de corrosion .(LAZAR, 2008) .....	45
Figure 20: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier nu (a) et revêtu (b) CC10, lors de l'immersion dans la solution A .(LAZAR, 2008) .....	46
Figure 21: Evolution de la résistance de polarisation de l'acier (a) nu, et (b) revêtu CC10, lors de l'immersion dans la solution A.(LAZAR, 2008) .....	46
Figure 22: Diagrammes de Niquistde l'acier Phosphaté CC10lors de l'immersion dans la solution S1 .(LAZAR, 2008) .....	48
Figure 23: Observations MEB de l'acier revêtu CC10 après (a) 1 jour et (b) 8 jours d'immersion dans la solution S1.....	49
Figure 24: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier : (a) nu et (b) revêtu CC10 et (c) PI10, lors de l'immersion dans la solution S1C .(LAZAR, 2008) .....	50
Figure 25: Diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier nu et revêtu CC10 après 1 jour d'immersion dans la solution S1C. (Lazar, 2008). .....	50
Figure 26: Observations MEB de l'acier revêtu CC10 après 8 jours d'immersion dans la solution S1C.....	51
Figure 27: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier : (a) nu et (b) revêtu CC10 et (c) PI10, lors de l'immersion dans la solution S2 .(LAZAR, 2008) .....	51
Figure 28: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier (a) nu et revêtu : (b) CC10 et (c) PI10 lors de l'immersion dans la solution S2C .(LAZAR, 2008) .....	52
Figure 29: Acier doux enrobé de béton après une durée d'immersion de six jours dans une solution 3,5% NaCl et à un potentiel imposé de 400 mV/ECS .(LAZAR, 2008).....	53
Figure 30: Bains de phosphatation [metrohm.com ].....	57

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1:</b> les différents types de bains de phosphatations et leurs caractéristiques.....	61
<b>Tableau 2:</b> les différents types de bains de phosphatations et leurs caractéristiques.(Narayanan, 2005) .....	75

# **Introduction Générale**

### **Introduction générale :**

La durabilité est un objectif pour tout ingénieur qui cherche une longue durée de vie des ouvrages de génie civil, pour les structures en béton armé soit quelques dizaines ou une centaine d'années, au fil du temps elles se détériorent en raison des charges qui leur sont appliquées ; des conditions d'environnement, de leur utilisation et des paramètres intrinsèque des matériaux entrant dans la conception de ces ouvrages.

Pour atteindre cet objectif de durabilité, beaucoup d'obstacles doivent être éliminés, le plus dangereux parmi eux et la principale cause de détérioration des constructions en béton armé est la corrosion des armatures.

Cette pathologie se produit suite à la rupture du film passif entourant l'armature. La cause la plus importante de l'initiation de corrosion de la barre d'acier est la pénétration des ions chlorures qui réagissent sur la surface de l'armature et causent sa dé-passivation.

Diverses méthodes de protection ont été utilisées pour améliorer la résistance à la corrosion des armatures comme : la réalkalinisation, la déchloruration, la protection cathodique, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, la galvanisation des armatures,...

Nous nous sommes intéressés dans cette étude sur la technique de phosphatation comme moyen de protection des armatures dans le béton.

Cette technique repose sur l'immersion de l'acier dans un bain de phosphatation après la préparation préalable de cet acier. Les bains de phosphatation destinés pour cette application peuvent être de diverses compositions suivant la nature du métal et le milieu d'étude.

Ce qui a été illustré dans la présente étude en mettant en évidence plusieurs travaux de la littérature qui traitent des métaux dans des bains de natures différentes pour choisir les meilleures conditions afin d'obtenir une couche de phosphatation résistante et durable.

## Introduction General

---

Cette étude est scindée sur trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons donné des notions générales sur la corrosion des armatures dans le béton et les moyens de protection contre cette pathologie, en terme préventif, on peut agir par l'application d'inhibiteurs de corrosion ou bien par le traitement des armatures ce qui fait l'objet de ce travail.

Dans le second chapitre, on s'est intéressé aux notions générales sur la technique de phosphatation des métaux et son application dans le cadre des matériaux cimentaires.

Dans le dernier chapitre, on a donné les compositions des bains de phosphatation et leur influence sur la couche résultante formée en traitant plusieurs travaux de la littérature. En outre nous avons cité les avantages et inconvénients de cette technique de phosphatation.

Nous avons clôturé ce mémoire d'étude par une conclusion générale.

## **CHAPITRE 1 :**

# **Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton**

### 1. Introduction

La Corrosion des armatures dans le béton est l'une des principales causes de détérioration des structures. Le Béton fournit normalement un degré élevé de protection à l'acier d'armature contre la corrosion, en raison de la haute alcalinité (pH = 13) de la solution interstitielle.

En général, il existe deux facteurs majeurs qui causent la corrosion des armatures dans le béton à un niveau inacceptable, soit la carbonatation ou la présence d'ions chlorure dans le milieu environnant ainsi que d'autres liés à l'environnement externe tel que l'humidité, l'oxygène, la température et attaque bactérienne.

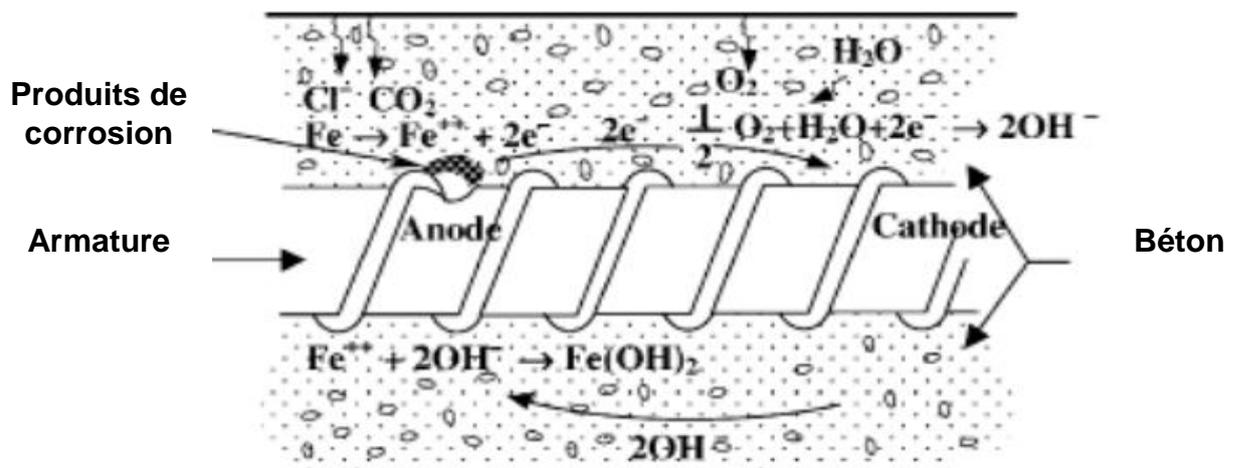
### 2. Notions sur la corrosion des armatures dans le béton

La corrosion de l'acier noyé dans le béton est un procédé électrochimique. La surface de l'acier corrodé fonctionne électriquement comme une électrode mixte qui est un composé de l'anode et la cathode lié par un corps en acier, sur lequel se produisent des réactions anodiques et des réactions cathodiques.

#### 2.1. Mécanisme de corrosion des barres d'armature dans le béton

Les armatures intégrées dans le béton, sont initialement protégées par un film protecteur résultant de l'alcalinité du milieu (béton) dont le pH est de l'ordre de 13.

Par ailleurs, suite à l'agressivité du milieu contournant les structures réalisées en milieux marins par la présence des sulfates, chlorures et gaz carbonique, ces agents et en particulier les chlorures pénètrent progressivement à travers les pores du béton jusqu'aux armatures, lorsque leur concentration atteint une valeur qui est appelé seuil critique, la corrosion se déclenche et ainsi les produits de corrosion commencent à s'accumuler et provoquent une poussée qui fait éclater le béton d'enrobage.



**Figure 1:** Représentation schématique des réactions électrochimiques de corrosion sur des armatures dans le béton. **(Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review, 2014)**

L'évaluation des causes et l'étendue des corrosions sont réalisées à l'aide de diverses techniques électrochimiques.

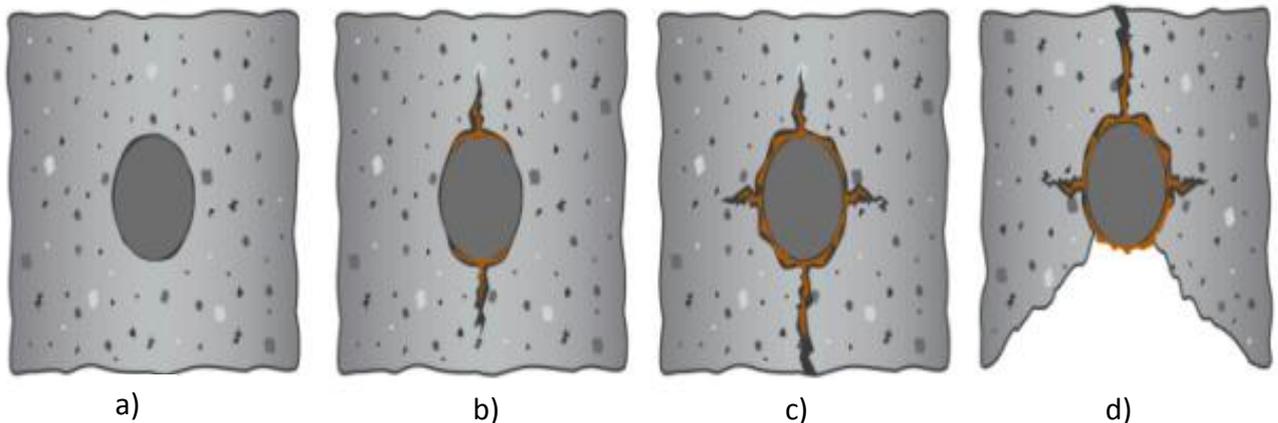
Le béton est un matériau de construction complexe qui présente une résistance à la compression élevée. Cependant, sa résistance à la traction est assez faible, de ce fait, l'intégration des armatures complète cette insuffisance pour réaliser une structure durable en matériau appelé : « béton armé ».

Bien que ces armatures incorporées dans le béton sont souvent sujettes à des dégradations sévères qui affectent par conséquent la structure complète et diminuent la capacité portante des ouvrages en béton armé surtout ceux réalisés dans des milieux riches en sulfates et chlorures qui pénètrent à travers les pores du béton jusqu'à atteindre l'armature, d'où se produit des réactions électrochimiques qui génèrent la dissolution du métal et la perte de sa ductilité, par conséquent sa fonction ne sera plus rempli.

La Fig.2 montre les différentes étapes de dégradation du parement extérieur du béton suite à la présence de produits de corrosion issus des réactions électrochimiques.

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

- a) Armature saine dans un béton poreux
- b) Dé-passivation de l'armature : formation de produits de corrosion, début de fissuration
- c) Propagation de la corrosion : fissures apparentes
- d) Eclatement du béton d'enrobage : armature apparente



**Figure 2:** Progression de la corrosion dans le béton et écaillage éventuel .  
(**Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review, 2014**)

Les réactions anodiques et cathodiques sont généralement désignées comme «réactions demi-cellule». La réaction anodique est le processus d'oxydation, qui entraîne la perte de métal, tandis que la «réaction cathodique» est le processus de réduction qui entraîne une réduction de l'oxygène dissous formant l'ion hydroxyle.

La dé-passivation autour des barres d'armature entraîne la diminution de la valeur du pH et provoque la corrosion dans des armatures.

Le taux de corrosion est affecté par les facteurs suivants :

- Le pH de l'électrolyte dans le béton qui est principalement affecté par la carbonatation,
- La disponibilité de l'oxygène et l'eau capillaire
- La concentration de  $Fe^{2+}$  à proximité du ferrailage. (MAI-NHU, 2013 )

### 2.2 Les Facteurs affectant la corrosion des armatures

- Disponibilité d'oxygène et d'humidité au niveau des barres d'armature
- Humidité relative entre 50 et 70%. Température élevée > 40 °C.
- Carbonatation et entrée de polluants gazeux et acides vers les armatures
- Les ions chlorures atteignant le niveau des barres d'armature soit à travers les constituants du béton ou de l'environnement extérieur,
- Taille et classement des agrégats
- Conditions de mise en œuvre du béton
- Etat des armatures : couverture sur acier d'armature
- Composition du ciment
- Impuretés des agrégats
- Impuretés dans l'eau de gâchage
- La perméabilité du béton qui est en fonction du rapport E/C affecte la corrosion des barres d'armature. (Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review, 2014)

Les effets néfastes du phénomène de corrosion sur la durabilité des structures en béton armé résident du fait qu'elle provoque une expansion de volume du aux produits de corrosion développant ainsi une contrainte dans le béton, qui entraîne finalement des fissures et écaillage du béton.

En raison de la perte de la couche d'enrobage du béton, il résulte une réduction significative de la capacité portante de la structure.

### 2.3 Solutions et remèdes adaptés

- Lavage des agrégats de matières délétères,
- Choix du rapport E/c recommandé : béton compact et coulage aisé en intégrant des adjuvants super-plastifiants qui n'influent pas sur les propriétés du béton durci.

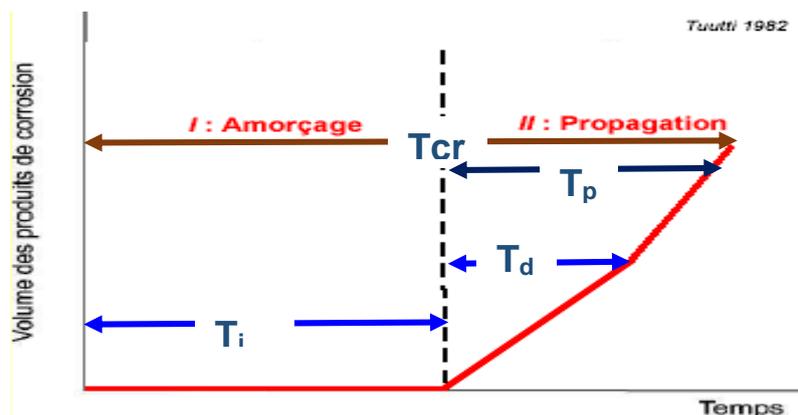
## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

- Respecter les conditions de vibration et de mise en œuvre,
- Les problèmes qui engendrent la ségrégation doivent être évités,
- Vérification des propriétés du béton durci - Résistance et durabilité
- Bonne cure du béton
- Confection d'un béton de bonne qualité (faible porosité, faible perméabilité).

### 2.4 L'état de corrosion des armatures dépendant du temps

Le processus de corrosion des armatures comporte trois étapes distinctes:

- *Dé-passivation* : une fois les armatures dé-passivées, c'est à dire le film protecteur qui les protège se détache, les réactions électrochimiques se produisent au niveau de l'armature, partie anode et cathode,
- *Initiation* : le processus de corrosion prend une période d'initiation après que les ions chlorures atteignent le seuil d'amorçage appelé seuil critique qui est fonction du rapport  $[Cl^-]/[OH^-]$  entre 0,6 et 1.
- *Propagation* : dans cette phase de propagation de la corrosion, les produits de corrosion résultant des réactions électrochimiques s'accumulent en provoquant des pressions et fissures sur le béton d'enrobage (Fig.3).



**Figure 3:** Les étapes de la corrosion des barres d'armature : Diagramme de Tuuti

D'après ce diagramme illustré sur Fig.3, on peut simuler les dommages cumulatifs dus à la corrosion en fonction du temps.

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

---

Le  $T_{cr}$  ou temps critique est le moment où les produits de corrosion ont atteint le maximum, ce qui peut représenter la durée de vie de l'ouvrage.

Pour le béton armé, il est supposé assimiler les dommages de corrosion inacceptables à l'apparition de l'écaillage de béton. Détérioration des armatures induite par la corrosion.

La corrosion dans le béton peut être modélisée en fonction du paramètre temps:

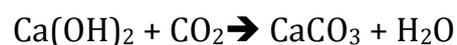
1. Temps d'initiation de la corrosion ( $T_i$ )
2. Temps, après le début de la corrosion, pour l'apparition d'une fissure sur la surface extérieure du béton (Propagation des fissures,  $T_p$ ) ;
3. Temps pour que les fissures de surface progressent et se développent en provoquant l'éclatement du béton d'enrobage ( $T_d$ ).

### 2.5 Les Raisons de la corrosion

Le béton durable (alcalin avec  $\text{pH} \sim 13$ ) est un idéal environnement pour la protection de l'acier, mais la concentration élevée de sels dans les milieux marins et l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone dans les environnements en raison de la pollution industrielle a entraîné la corrosion des barres d'armature devenant la principale cause de défaillance de ce matériau.

Les deux causes de la corrosion des armatures les plus courantes sont :

1. Pénétration des ions chlorures qui entraîne une corrosion localisée et la détérioration du film passif entourant l'acier,
1. La carbonatation du béton suite à la perte d'alcalinité qui produit une rupture générale de la passivité du béton, principalement par réaction avec  $\text{CO}_2$  atmosphérique.



Cette réaction consomme de l'alcalinité et réduit le pH de la solution interstitielle d'où l'acier n'est plus passif.

#### 2.5.1. Perte d'alcalinité due aux chlorures

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

La quantité de chlorure diffusant dans le béton est appelée chlorure total (soluble dans le milieu). Celui-ci peut être divisé en chlorure libre (soluble dans l'eau) et chlorure lié.

C'est le chlorure libre qui est responsable de la corrosion des armatures. Le chlorure lié, est soit physiquement adsorbé dans les pores ou réagit chimiquement avec les produits d'hydratation.

Les liaisons des chlorures avec le béton influent sur leur pourcentage atteint au niveau des armatures, qui à son tour détermine l'initiation de la corrosion induite par la concentration des chlorures présents dans la solution interstitielle, qui est l'agent moteur du processus de diffusion des chlorures (Fig.4).

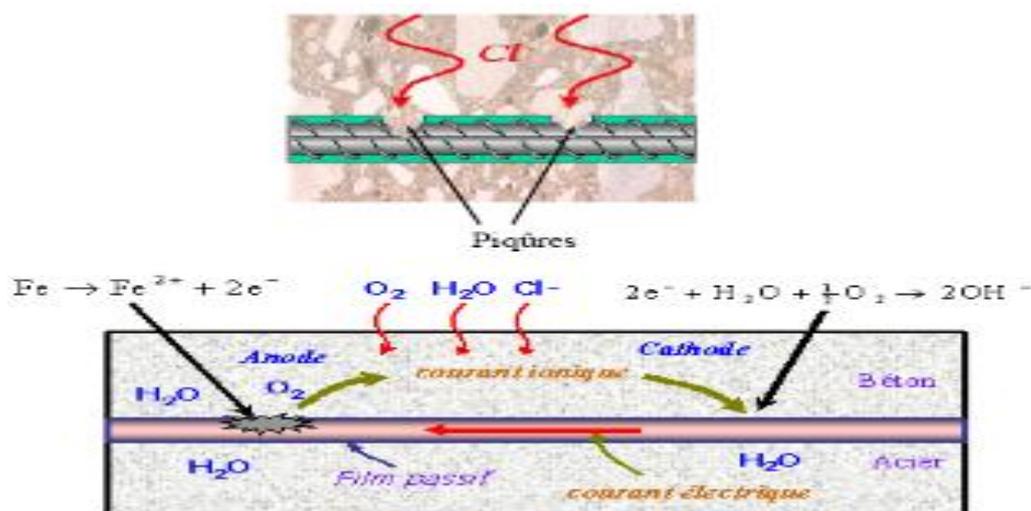


Figure 4: Mécanisme de la corrosion électrochimique

En présence de chlorures. (Bensafir, 2010)

Lorsque l'on considère l'effet de liaison des chlorures, la concentration des chlorures libres est réduite de telle sorte que le coefficient de diffusion du chlore est également réduit simultanément. Par conséquent, le modèle de réaction de diffusion prédirait un temps d'initiation de la corrosion plus long que les modèles qui ne tiennent pas compte de l'effet de la liaison des chlorures pendant le processus de diffusion des ions chlores.

La réaction chimique de liaison se produit entre les ions chlores et le C<sub>3</sub>A, le C<sub>4</sub>AF et leurs produits d'hydratation. Il est également rapporté que cette liaison sera plus

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

élevée avec une concentration élevée de chlorures dans la solution interstitielle car les ions chlorures auront accès aux sites de liaison plus nombreux.

En général, la corrosion représente l'attaque destructive d'un métal par des réactions électrochimiques qui conduisent à un transfert d'ions et d'électrons à l'interface métal-solution d'où la formation d'un mécanisme de pile électrochimique qui comprend:

- **Une zone anodique ou zone de réactions anodiques :**

C'est la zone d'oxydation, dissolution du métal: formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution :



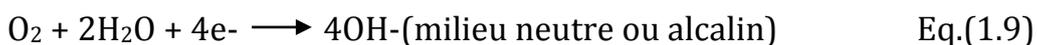
- **Une zone cathodique ou zone de réactions cathodiques :**

La zone où se produit la réduction d'un oxydant présent dans la solution par capture d'électrons fournis par l'anode:

- **En absence d'oxygène :**



- **En présence d'oxygène :**



**Le schéma réactionnel de la corrosion implique la présence simultanée de quatre milieux :**

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

---

- une zone anodique (oxydation du fer),
- une zone cathodique: (réduction d'espèces chimiques en solution : eau ou oxygène dissous),
- un milieu conducteur d'électrons (l'acier),
- un milieu électrolytique (le liquide interstitiel du béton).

### 2.5.2 Fissures dues à une charge mécanique

Si les fissures dues à un chargement mécanique atteignent les armatures, la protection de ces dernières ne sera pas assurée. Ceci est particulièrement du sous charges de traction, car le décollement de l'acier et du béton se produit en supprimant ainsi l'environnement alcalin et détruisant la protection dans le voisinage du décollement. La Corrosion des armatures peut également être due à la pollution atmosphérique.

## 3. Méthodes de protection contre la corrosion des armatures dans le béton

Depuis la fin des années 1960, lorsque la corrosion de l'acier dans les structures en béton armé a été reconnue pour la première fois comme un problème dans les zones non côtières, de nombreuses méthodes ont été développées dans le but d'empêcher la corrosion de se produire.

La protection contre la corrosion des armatures peut être divisée en deux éléments principaux:

### 3.1. La Protection du béton:

L'application de produits ou systèmes de protection sur la surface des structures en béton est l'une des méthodes susceptibles d'augmenter la durabilité de ces ouvrages.

Plusieurs principes sont définis :

- Gardez le béton toujours sec, afin qu'il n'y ait pas d'humidité pour former de la rouille.

- Utilisation des additions dans le béton pour diminuer le facteur de perméabilité d'agents nocifs. Et ceci par l'utilisation de béton composé de (cendres volantes, fumées de silice, laitier de haut fourneau). À faible perméabilité qui retarderait l'arrivée de la carbonatation et des chlorures au niveau des armatures. Ils forment une silice calcique hydrate (CSH) qui, au fil du temps, efficacement réduit la diffusivité des agents tels que : l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'eau et les ions chlorures.
- **Revêtement du parement du béton par l'application :**
  - **Des hydrofuges :** Le béton hydrofuge fait partie des matériaux synthétiques les plus prisés des professionnels de la construction pour son imperméabilité, sa durabilité et son étanchéité optimale à l'eau (Fig.5).



**Figure 5:** Traitement hydrofuge. (maison-étanche)

- **Les peintures :** elles ont deux rôles d'un côté décoratif et d'un autre côté pour limiter la perméabilité du béton (Fig.6).
- **Les lasures :** elles ont pour but d'empêcher la pénétration de l'eau et des substances nocives dissoutes dans l'eau. D'une très bonne adhérence, elles augmentent la résistance électrique et garantissent une bonne étanchéité au gaz carbonique.



**Figure 6:** Béton imperméable. (**betonix**)

- **Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton :**

- **Définition :** Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques ou verts qui, lorsqu'ils sont présents en quantités appropriées, sont capables de favoriser une réduction de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration de tout agent corrosif. (Rivetti et al, 2017)

- **Classes des inhibiteurs de corrosion dans le béton :**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés suivant plusieurs critères (Fig.7):

- ✓ Type de produit chimique : (distinction entre les substances inorganiques et organiques)
- ✓ Mode d'action électrochimique (anodique ou cathodique, ou mixte),
- ✓ La façon dont l'inhibiteur est appliqué; soit mélangé dans le béton frais («inhibiteurs adjuvants»), soit appliqué à la surface du béton durci «inhibiteurs migrants»,
- ✓ le mécanisme réactionnel : adsorption, formation de films tridimensionnels
- ✓ le domaine d'application : milieux acides, neutres, béton, phase gazeuse, etc.(Han-Seung et al, 2017)

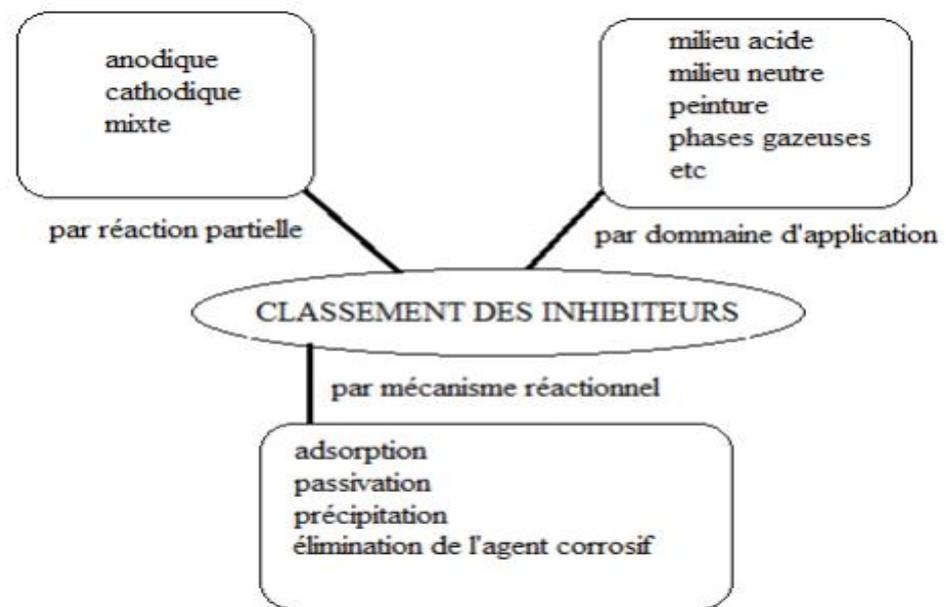


Figure 7: Classement des inhibiteurs de corrosion.

(Youcef, 2011)

➤ **Types des inhibiteurs de corrosion dans le béton :**

✓ **Les inhibiteurs anodiques :**

Ce type d'inhibiteurs forme un film protecteur insoluble sur les surfaces anodiques pour passiver l'acier. Un inhibiteur anodique déplace le potentiel vers la zone de passivation provoquant la formation d'un mince film passif sur les sites anodiques, ce qui augmente le potentiel de l'anode et diminue la vitesse de corrosion. Il existe deux types d'inhibiteurs passivants. (Han-Seung et al, 2017)

- Les anions oxydants, tels que les chromates, les nitrates et les nitrites, passivent l'acier en l'absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants, tels que le phosphate, le tungstate et les molybdates, nécessitent la présence d'oxygène pour passiver l'acier.

Les inhibiteurs anodiques ne sont efficaces que lorsqu'ils sont présents à des concentrations suffisamment élevées. En règle générale, la concentration requise

est déterminée par le niveau de chlorure présent dans l'environnement dans lequel l'acier est exposé.

L'inhibiteur anodique le plus couramment utilisé pour le béton est le nitrite de calcium. Les nitrates de calcium présentent des propriétés inhibitrices similaires dans le béton. Certains inhibiteurs anodiques, tels que les nitrites, provoquent une corrosion accélérée et des piqûres si la concentration tombe en dessous du seuil / niveau critique. Les nitrates, benzoates, chromates, molybdates et ortho-phosphates sont utilisés comme inhibiteurs anodiques.

### ✓ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la corrosion en réduisant la vitesse des réactions cathodiques dans l'environnement de corrosion.

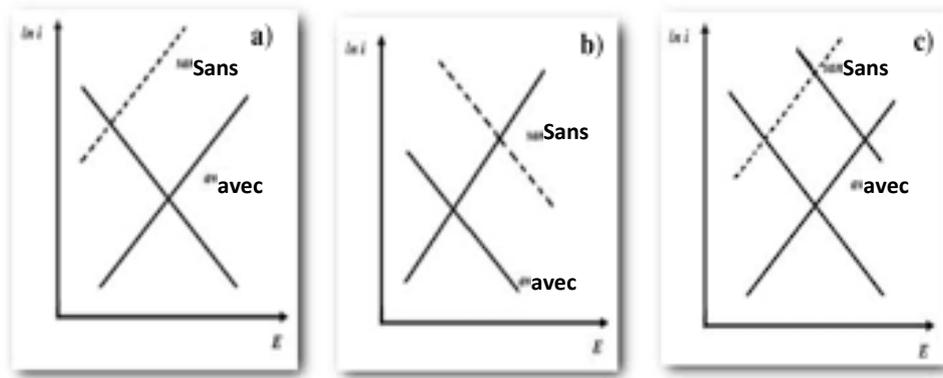
Un inhibiteur cathodique provoque la formation de composés insolubles précipitant sur les sites cathodiques sous la forme d'un film barrière. Ces inhibiteurs sont appelés inhibiteurs de précipitation. Les sels de zinc et de magnésium sont des inhibiteurs cathodiques qui forment des précipités d'hydroxyde de zinc et d'hydroxyde de magnésium à la cathode.

Les phosphates précipitent sous forme de phosphates ferreux et ferriques sur le substrat en acier.

Les inhibiteurs cathodiques ne sont pas aussi efficaces que les inhibiteurs anodiques, mais ils ne sont pas susceptibles de provoquer des piqûres. (Han-Seung et al, 2017)

### ✓ **Les inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes annulent les réactions anodiques et cathodiques et réduisent le taux de corrosion en formant un mince film protecteur hydrophobe sur toute la surface du métal grâce à un mécanisme d'adsorption. Le groupe hydrophobe polaire comprend les anions, tels que : N, S et OH. Ces inhibiteurs sont appelés inhibiteurs d'adsorption ou filmogènes. (Han-Seung et al, 2017)



**Figure 8:** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur : a) anodique, b) cathodique et c) mixte.

(Hostis, 2009)

$I_{\text{corr}}$  = courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$E$  = potentiel de corrosion (mV vs)

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

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peut retarder le début de la corrosion induite par les chlorures, prolonger le délai avant le début de la corrosion et ainsi réduire la vitesse de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion des armatures peuvent être utilisés de deux manières :

#### 1. *Les inhibiteurs migrateurs :*

Les inhibiteurs migrateurs sont des inhibiteurs de corrosion applicables sur la surface du béton durci, ils sont conçus pour migrer à l'intérieur des structures en béton et atteindre les armatures en acier.

Les inhibiteurs migrateurs ont la capacité de pénétrer à travers une épaisseur considérable de béton pour assurer sa protection. Ils diffusent à travers les pores du béton et minimisent les réactions électrochimiques, ce qui permet de renforcer l'acier et prolonger la durée de vie de la structure.

### 2. Les inhibiteurs adjuvantés :

L'inhibiteur de corrosion adjuvanté est un produit soit chimique sous forme de poudre ou solution soit un produit vert ajouté en extrait à l'eau de gâchage du béton en concentration étudiée. Il inhibe chimiquement l'action corrosive des ions chlorures sur les aciers d'armature. De plus, il ne doit pas influencer les propriétés mécaniques surtout les résistances à la compression du béton à court et long terme.

### 3.2. Protection des armatures:

Il existe plusieurs méthodes qui ont la capacité d'arrêter la corrosion dans le béton contaminé par les chlorures et sont le plus souvent utilisés comme méthodes de réhabilitation. Plusieurs principes sont définis :

#### 3.2.1 L'utilisation d'un Revêtement époxy :

Cette technique consiste à appliquer un revêtement époxy sur les barres d'armature pour les protéger de l'humidité et des agents agressifs. Le revêtement époxy intégré sur les barres d'acier offre un certain degré de protection des barres d'acier et retarde ainsi l'initiation de corrosion.

Ces revêtements empêchent le mouvement de l'humidité vers la surface de l'acier mais limitent la pénétration d'oxygène (Fig.9).



**Figure 9:** revêtement époxy. (yorkamgroup)

### 3.2.2 La protection cathodique :

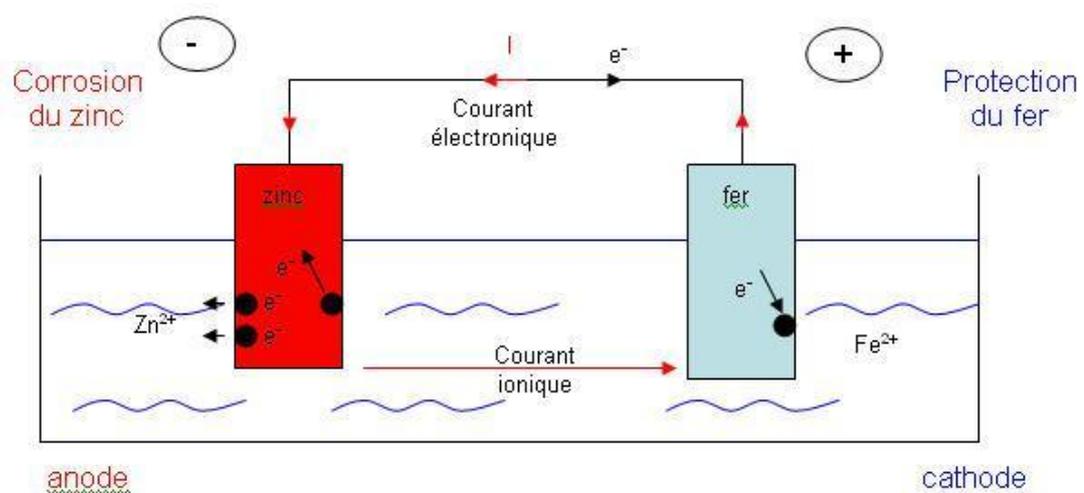
➤ **Définition :** La protection cathodique est utilisée pour empêcher ou réduire les taux de corrosion en utilisant une pièce qui va s'oxyder à la place du métal. Cette pièce devient une cathode et la corrosion sera sensiblement réduite. Cette méthode nécessite un entretien permanent et une main d'œuvre spécialisée.

➤ **Les différents types de protection cathodique:**

✓ **Protection cathodique par anodes sacrificielles :** Dans les systèmes d'anode sacrificielle, le matériau de l'anode est plus réactif que le métal de la structure, par ex. zinc ou magnésium ; ainsi les réactions électrochimiques se produisent dans l'anode. La surface métallique est protégée contre la corrosion.

✓ **Protection cathodique par courant imposé :** le matériau d'anode lui-même peut être inerte mais elle est maintenue dans un état anodique par rapport à la structure en étant connecté au pôle correct d'une alimentation en courant continu.

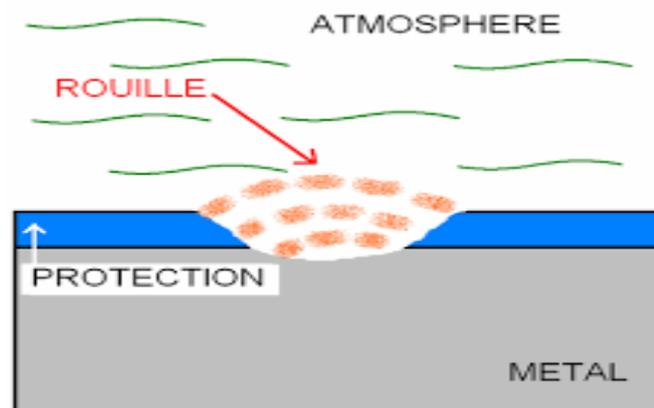
Un aperçu du processus est présenté sur la figure 12. L'anode est répartie sur la surface (soit un treillis métallique inerte soit un revêtement conducteur) ou de nombreuses anodes discrètes sont fixées dans des trous percés dans le béton.



**Figure 10:** Mécanisme de protection de l'acier à l'aide du zinc. (contrôle-et-maintenance)

### 3.2.3 Le traitement alternatif des armatures :

Il comprend des matériaux qui isolent électriquement l'acier du béton et créent une barrière contre la pénétration des ions chlorures, ce sont des matériaux qui protègent l'acier galvaniquement, ils ont des seuils de corrosion nettement plus élevés que les aciers d'armature conventionnels.



**Figure 11:** Création d'une barrière contre la pénétration des ions chlorures.

(protection-acier.com)

### 3.3 Les remèdes contre la corrosion dans le béton :

Lorsque la dégradation du béton par la corrosion est assez sévère, et qui provoque un endommagement visible du parement du béton, il faut agir directement par :

- l'enlèvement de tout béton contaminé,
- nettoyage de l'armature par décapage abrasif ou remplacement des armatures en cas de dégradations sévères.
- dépose d'un béton ou mortier projeté qui adhère avec le béton support.

Deux procédés peuvent être appliqués

#### 3.3.1 La déchloruration :

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

C'est une méthode dérivée du processus de ré-alkalinisation. Elle est basée sur l'extraction des ions chlorures qui ont pénétré le revêtement de béton au fil du temps.

Elle consiste à faire migrer les ions chlorures vers l'extérieur du parement pour retrouver un environnement sain.

Pour cela, cette méthode électrochimique, consiste à appliquer un courant électrique entre les armatures en acier (cathode) et un treillis en titane (anode). Ce treillis est apposé à la surface du béton, mais pas en contact, grâce à une couche préalablement appliquée de cellulose ou de laine de roche (pour améliorer la conductivité).

L'une des bornes du générateur est connectée au cadre en acier (à l'aide d'ouvertures actionnées) et l'autre au treillis en titane. Une fois la connexion établie, les ions chlorure migrent vers l'extérieur à travers les pores du béton. (Fig.12) (novbeton.fr)

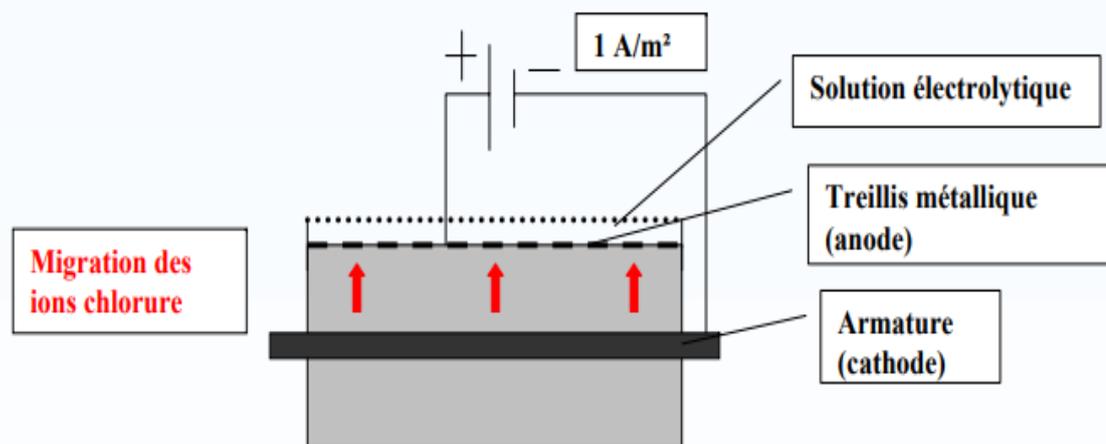


Figure 12: **Traitement de déchloration.**

(BOUTEILLER, 2019)

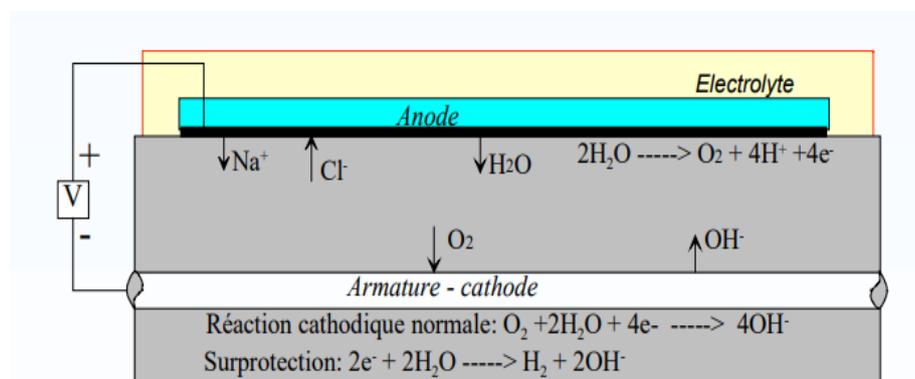
**3.3.2 La Ré-alkalinisation :** Le traitement par ré-alkalinisation est basé sur une méthode électrochimique qui consiste à traiter la corrosion des armatures

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

causée par la carbonatation du béton. Cette technique augmente l'alcalinité autour des aciers pour permettre la formation d'un film protecteur.

Ce procédé présente l'avantage de ne pas affecter l'aspect d'origine du parement de la structure. Il est particulièrement adapté à la rénovation de béton sur des structures anciennes et de type Monument Historique.

Le but de ce traitement électrochimique est de restaurer la capacité du béton d'enrobage à protéger les armatures, grâce à son pH. L'aspect du béton traité est ainsi respecté (Fig.13).



**Figure 13:** Traitement de Traitement de ré-alcalinisation.

(BOUTEILLER, 2019)

### 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les causes les plus courantes de la corrosion des armatures qui sont la pénétration des ions chlorures et la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.

Dans les climats humides et froids, le béton armé pour routes, ponts, structures de stationnement et autres structures peut être exposé au sel de déverglaçage, d'où l'utilisation de revêtement époxy, barres d'armature galvanisées à chaud ou en acier inoxydable est nécessaire.

Une bonne conception structurelle, ainsi que le bon choix des matériaux de construction rend le béton durable et peut fournir une protection suffisante pour de nombreuses applications. Par ailleurs le traitement des armatures en

## Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion des armatures dans le béton

appliquant une couche galvanique permet sa protection contre la corrosion due à la pénétration des ions chlores.

# **Chapitre II : Notions sur la technique de phosphatation**

**1. Introduction :**

Parmi les méthodes de protection de l'acier contre la corrosion, la méthode de phosphatation a été utilisée et a donné des résultats remarquables. Les revêtements phosphatés sont la forme de traitement de surface en acier la plus souvent utilisée pour les raisons qui incluent leur bonne adhérence, leur résistance élevée à la corrosion, leur résistance à l'abrasion améliorée des armatures et coûts de fabrication acceptables.

**2. Définition de la technique de phosphatation**

La phosphatation est un prétraitement chimique de la surface de l'acier, à l'aide de solutions contenant essentiellement de l'acide phosphorique et/ou des phosphates. C'est un procédé de revêtement rapide.

La protection anticorrosion de l'acier pourrait être obtenue par application de phosphate modifié : de phosphate de zinc, de phosphate de fer, ainsi que des revêtements de phosphate de manganèse.

Le principe de la méthode de phosphatation consiste à traiter les métaux et alliages dans des solutions acidifiées.

La composition des films de phosphate est fortement influencée par le type de cations de la solution de phosphatation, ces films formés dans une solution de manganèse contenant des composés de fer et de zinc ont la meilleure résistance à la corrosion.

**3. Procédé de la méthode :**

Les revêtements de phosphate sont produits sur des surfaces métalliques et sont composés de phosphates de fer, de zinc ou de manganèse.

Ces revêtements inorganiques retardent la corrosion et favorisent une meilleure adhérence de la peinture.

Les revêtements phosphatés sont produits après le pré-nettoyage ou sont formés dans un bain combiné connu sous le nom de nettoyant-phosphaté.

Ces revêtements sont constitués de sels cristallins du métal traité/ou des sels cristallins d'ions métalliques ajoutés à la solution de phosphatation.

Les revêtements produits sur le métal sont non seulement stables et chimiquement inertes vis-à-vis des finitions organiques, mais ils sont également absorbants et lient les finitions organiques au métal.

La raison la plus importante d'utiliser un revêtement de phosphate est d'empêcher ou de retarder la propagation de la corrosion sous la peinture.

Lorsque le métal entre en un contact avec la solution de phosphatation, un décapage se produit, à ce stade, le fer est dissous, l'hydrogène se dégage et le revêtement de phosphate est déposé.

Si la solution contient des ions métalliques supplémentaires, tels que le zinc ou manganèse, les revêtements phosphatés de ces ions sont également déposés.

Les accélérateurs, tels que le nitrite, le nitrate, le chlorate, le peroxyde ou des produits chimiques organiques spéciaux, peuvent être ajoutés pour augmenter la vitesse de dépôt du revêtement et pour réduire les temps de traitement.

On peut appliquer la technique de phosphatation à tous les aciers non alliés (non passivables), aux fontes, aux aciers revêtus de zinc ou de cadmium, alliages de zinc et certains alliages d'aluminium. (Narayanan, 2005)

#### **4. Historique et évolution :**

L'utilisation de revêtements phosphatés pour protéger les surfaces de l'acier sont connues depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle.

La première utilisation fiable des revêtements de phosphate appliqués pour empêcher la rouille de fer et acier est un brevet britannique accordé à Ross en 1869. Il a utilisé les éléments de fer, plongés dans l'acide phosphorique pour les empêcher de rouiller. Depuis lors, commence le développement de ce procédé :

- ✓ En 1906 : la Phosphatation du fer et de l'acier à l'aide de l'acide phosphorique.

- ✓ En 1908 : traitement des revêtements de phosphate avec des agents oxydants pour réduire le temps de traitement.
- ✓ En 1909 : Régénération du bain et formulation des bains de phosphate de zinc nécessitant une haute température et un temps de traitement d'une heure.
- ✓ En 1911 : Formulation d'un bain de phosphate de manganèse nécessitant une température élevée et un temps de traitement de 2 à 2,5 heures.
- ✓ En 1914 : Processus de Parkérisation (phosphatation au manganèse) avec maintien du rapport total acide / acide libre constant.
- ✓ En 1928 : Reconnaissance du bain de phosphate comme base de revêtement.
- ✓ En 1929 : Processus de bonder (immersion dans un bain) avec un ajout de revêtement accélérateur de cuivre dans un temps de : 10 minutes à 1 heure
- ✓ En 1933 : Utilisation d'agents oxydants comme le nitrate pour l'accélération du temps de revêtement: 5 à 21 minutes.
- ✓ En 1934 : Utilisation du revêtement de phosphate pour les opérations de revêtement à froid des métaux.
- ✓ phosphatation par pulvérisation avec un temps de 60 à 90 secondes.
- ✓ En 1940 : Développement d'un procédé de phosphate à base de sodium ou phosphates d'ammonium
- ✓ En 1940 : Développement des méthodes de phosphatation à froid.
- ✓ En 1941 : Phosphatation des surfaces d'aluminium à l'aide de phosphate de zinc et de fluorures.
- ✓ En 1943 : Utilisation de phosphate di-sodique contenant du titane comme pré-trempe avant phosphatation.

- ✓ En 1950 : Application à grande échelle de revêtements de phosphate de manganèse sous forme d'huile comme moyen utilisé sur des surfaces d'appui ou de glissement, etc.
- ✓ En 1960 : Utilisation d'additifs spéciaux pour contrôler le poids du revêtement.
- ✓ Vers la fin des années 1960 : Procédé de pulvérisation à une température de fonctionnement de 25 à 30 ° C.
- ✓ Vers les années 1970 : Amélioration de la qualité des revêtements, utilisation de nettoyeurs en aérosol sur la base de la technologie de surfactant,
- ✓ Au cours des 30 dernières années, les travaux se sont principalement concentrés sur l'amélioration de la qualité, notamment pour suivre le rythme de l'évolution récente. (Narayanan, 2005)

Le besoins importants des systèmes de finition organiques nécessitent:

- l'utilisation de bains de phosphatation à basse de température pour surmonter la crise énergétique par utilisation d'une technologie à faible teneur en zinc.
- d'utiliser des additifs spéciaux dans le bain de phosphatation.
- l'utilisation de plus d'un ion de métaux lourds dans la composition existante, en particulier la phosphatation de tri-cation.
- l'intégration de nouveaux types de revêtements phosphatés tels queles revêtements d'étain, de nickel et de phosphate de plomb, en plus du développement de compositions pour la phosphatation simultanée de plusieurs substrats métalliques.

Il y a eu une utilisation croissante de substituts classiques Cr (VI),

Par ailleurs, suite aux réglementations imposées par les autorités de contrôle de la pollution sur ses composés, leur utilisation a été surveillée. (Narayanan, 2005)

## 5. Les types de phosphatation :

Il existe deux types de phosphatation: la phosphatation amorphe et la phosphatation cristalline, qui se font soit par immersion, soit par aspersion.

### 5.1 La phosphatation amorphe :

Ce type de phosphatation a été appelé: dégraissage-passivation, maintenant on l'appelle la phosphatation amorphe au fer par opposition à la phosphatation cristalline au zinc.

Cette technique est principalement utilisée par aspersion pour préparer les surfaces métalliques à la mise en peinture, mais les propriétés d'anticorrosion ne sont pas efficaces. Lorsqu' on immerge l'acier, il faut généralement faire un dégraissage préalable. (Juers, 2008)

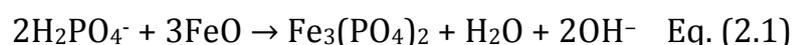
Et à un post traitement de passivation de type chromique (composé fer/ chrome à structure de spinelle qui joue le rôle d'inhibiteur de corrosion).

Les couches obtenues, essentiellement composées de vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sont souples et ont une bonne aptitude à la déformation en plus un niveau d'adhérence maximal sur le substrat.

Cela nous permet d'appliquer une peinture ou un vernis sur un support devant présenter des hautes caractéristiques de résistance aux chocs ou au pliage.

Les mécanismes qui interviennent dans la phosphatation-passivation des aciers sont différents de ceux généralement admis pour la phosphatation cristalline. D'après Lorin. (LorinG ; 1973)

On assiste à la formation transitoire d'une couche passive d'oxyde de fer (pouvant contenir  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), qui est ensuite transformée en phosphate selon la réaction :



La formation d'ions  $\text{OH}^-$  nécessite la stabilisation du pH du bain par l'ajout d'un correcteur contenant de l'acide ortho-phosphorique ou des acides organiques.

Le poids du revêtement varie de 0,5 à 1  $\text{g/m}^2$  en fonction de la température, du temps de traitement, de l'état de surface de métal et de la composition du bain.

Les épaisseurs sont difficilement mesurées estimées entre 0.2 jusqu'à 0.8  $\mu\text{m}$ .

Les couleurs de revêtements vont des tons grisâtres jusqu'aux bleu très soutenu passant par le bleu clair, bleu vert, violacé...etc. (LAZAR, 2008)

### **5.2 La phosphatation cristalline:**

Le but principal de la phosphatation cristalline est l'anticorrosion. Le métal support est isolé contre les agents atmosphériques responsables de la corrosion par la présence des couches de cristaux de phosphates mélangés.

Ces derniers réalisent un bon ancrage de la peinture grâce aux interstices inter cristallins. (LAZAR, 2008)

### **6. Accélération du processus de phosphatation :**

En pratique, la réaction de phosphatation a tendance à être lente en raison de la polarisation provoquée par l'hydrogène dégagé dans la réaction cathodique.

Afin d'obtenir la formation de revêtement dans un temps praticable.

L'importance de l'accélération du processus de phosphatation s'est fait sentir au 19eme siècle et son développement s'est accéléré avec l'avènement du processus de Bonderite en 1929.

Récemment, Narayanan et al. (Narayanan, 2005) ont effectué des recherches sur l'accélération du processus de phosphatation.

Les différents moyens d'accélérer la formation des revêtements de phosphate peuvent être classés comme suit:

- 1- accélération chimique.
- 2- Accélération mécanique.
- 3- accélération électrochimique.

### **6.1 Accélération chimique :**

Les Matières comburantes et métaux plus nobles que le fer tel que, Cu, Ni, etc., constituent la classe la plus importante d'accélérateurs chimiques. Ils accélèrent le processus de dépôt grâce à différents mécanismes.

Les agents oxydants dépolarisent la réaction de demi-cellule cathodique en empêchant l'accumulation d'hydrogène au niveau du site cathodique, tandis que les ions de métaux nobles favorisent la dissolution du métal en fournissant des sites cathodiques à faible potentiel par leur dépôt.

Ainsi, l'accélération à travers la dépolarisation est préférée à la simple promotion de dissolution des métaux,

De plus, ils empêchent l'accumulation excessive de fer dans le bain, qui peut être préjudiciable à une bonne formation de revêtement.

Les accélérateurs couramment utilisés sont les nitrites, les chlorates, les nitrates, les peroxydes et les intro-organiques composés seuls ou en diverses combinaisons. Les combinaisons courantes sont le nitrite-nitrate, le nitrite-chlorate-nitrate et le chlorate-nitrobenzène sulfonique acide.

### **6.2 Accélération mécanique :**

Lorsqu'une solution de phosphatation est pulvérisée en appliquant une force sur une surface métallique, les revêtements sont formés plus facilement que par immersion dans la même solution, puisque le premier procédé élimine le retard dû à la diffusion des constituants dans la solution vers la surface métallique.

Les revêtements résultants sont minces, finement cristallins et parfaitement adaptés comme base de peinture. D'autres moyens d'accélération physique sont l'action des brosses et des rouleaux sur la surface pendant le traitement.

### 6.3 Accélération électrochimique :

Les méthodes anodiques sont plus appropriées et avantageuses que les méthodes cathodiques, car elles favorisent la dissolution du métal ainsi que la passivité.

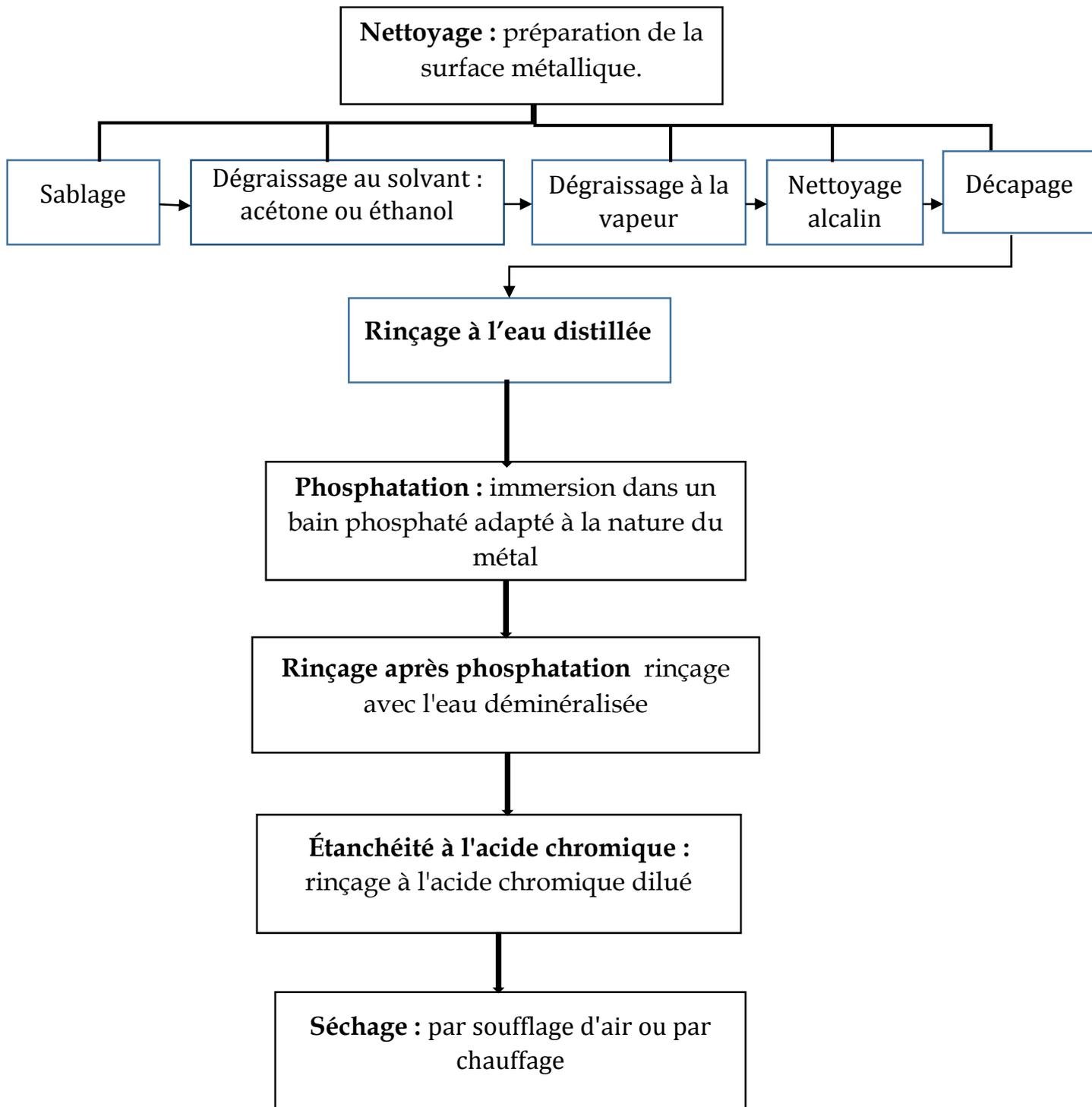
Zan tout et Gabe. (B. Zantout et D.R. Gabe, 1983)affirment avoir obtenu des poids de revêtement plus élevés de faible porosité en un temps de traitement plus court par l'application d'un faible courant.

Ravichandran et al. (Narayanan, 2005)ont établi l'utilité du couplage galvanique d'un substrat en acier avec des métaux plus nobles que l'acier pour accélérer les processus de phosphatation. Cette méthodologie utilise le principe de la corrosion galvanique pour accélérer la réaction de dissolution du métal, ce qui permet une consommation plus rapide d'acide phosphorique libre et une atteinte plus précoce du point de précipitation, ce qui entraîne une plus grande quantité déformation de revêtement de phosphate. (Narayanan, 2005)

### 7. Les différentes étapes de la phosphatation :

En général, la technique de phosphatation comprend six opérations, en fonction des conditions de surface du métal de base, certaines de ces opérations peuvent être omises ou des opérations supplémentaires peuvent être incorporées dans le système.

Figure 1 illustre l'organigramme décrivant le différentes de la phosphatation.



**Figure 14:** Etapes de la technique de phosphatation

### **7.1 Le Nettoyage :**

Peut-être que la condition la plus importante pour une formation correcte du revêtement est un substrat propre, avec aucune des contaminants tels que les huiles, les graisses, les cires, les produits de corrosion et autres salissures.

De nombreux échecs de revêtement peuvent être attribués à la mauvaise préparation de la surface métallique.

Un agent de nettoyage idéal est celui qui est capable d'éliminer tous les contaminants de la surface métallique et empêche leur ré-déposition ou la formation d'autres produits de réaction nuisibles. (Kripps, 2015)

Diverses méthodes telles que le sablage, le dégraissage au solvant (acétone ou éthanol), le dégraissage à la vapeur, le nettoyage alcalin et le décapage ont été utilisées pour atteindre cet objectif.

### **7.2 Le Rinçage :**

L'étape de rinçage suivie du nettoyage joue un rôle essentiel dans la séquence de phosphatation. (Kripps, 2015)

Le rinçage empêche l'entraînement des produits chimiques utilisés lors du nettoyage précédent qui peuvent contaminer les étapes suivantes.

### **7.3 La Phosphatation :**

La phosphatation peut être effectuée à des températures allant de 30 à 99°C et le temps de traitement peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes.

Le choix approprié de ces paramètres est déterminé par des facteurs tels que la nature du métal à revêtir, l'épaisseur et le poids du revêtement requis et la composition du bain.

Le processus de phosphatation implique un appauvrissement constant des constituants du bain pour obtenir un revêtement de phosphate satisfaisant, les paramètres du bain tels que:

- (i) l'indice d'acide libre (FA) qui se réfère aux ions H<sup>+</sup> libres présents dans la solution de phosphatation;
- (ii) indice d'acide total (TA) qui représente la teneur totale en phosphate de la solution de phosphatation;
- (iii) le rapport FA / TA, exprimé en coefficient d'acide;
- (iv) contenu de l'accélérateur;
- (v) teneur en fer;

Et les autres constituants métalliques et non métalliques présents doivent être strictement contrôlés dans les limites optimales.

#### **7.4 Rinçage après phosphatation :**

La surface qui a été soumise à la phosphatation doit être soigneusement rincée avec de l'eau déminéralisée pour éliminer tout résidu d'acide, sels solubles et particules non adhérentes présentes qui favorisent le cloquage des films de peinture utilisés pour la finition.

En général, le rinçage par submersion et le rinçage par pulvérisation sont préférés. (M.Yamamoto)

#### **7.5 Étanchéité à l'acide chromique :**

Les revêtements de phosphate sont généralement de nature poreuse. Cette dernière aura une influence néfaste sur la résistance à la corrosion du revêtement de phosphate à moins qu'il ne soit scellé.

Un rinçage à l'acide chromique dilué est généralement utilisé à cette fin. Ce traitement réduit la porosité d'environ 50%. Il améliore la résistance à la corrosion par le dépôt de chromates insolubles sur les zones dénudées du revêtement. (Machu, 1950)

En plus des avantages dérivés de la précipitation de sels insolubles et de la passivation de tout métal susceptible d'être exposé.

### 7.6 Séchage :

Après rinçage à l'acide chromique, les pièces doivent être séchées avant la finition, les méthodes classiques utilisées étant l'évaporation simple, le séchage forcé par soufflage d'air ou par chauffage. ([ L. Schiffman, 1962)

Là où les conditions d'évaporation sont bonnes, les ventilateurs de circulation d'air chaud et les soufflages d'air sont les méthodes les plus économiques.

Après séchage, les panneaux phosphatés sont prêts pour l'application d'autres finitions telles que peintures, huiles, vernis...etc.

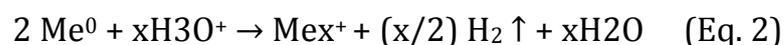
### 8. Les mécanismes de la phosphatation :

Le processus de la phosphatation consiste trois phénomènes fondamentaux intervenant :

- 1- l'attaque initiale du métal par les acides libres présents dans le bain;
- 2- le comportement des accélérateurs oxydants vis-à-vis du métal en cours d'attaque;
- 3- la germination des premiers cristaux et la croissance de la couche de phosphate.

#### 8.1 L'attaque du métal par les acides:

Lorsque le métal est immergé dans le bain, la réaction suivantes produit:

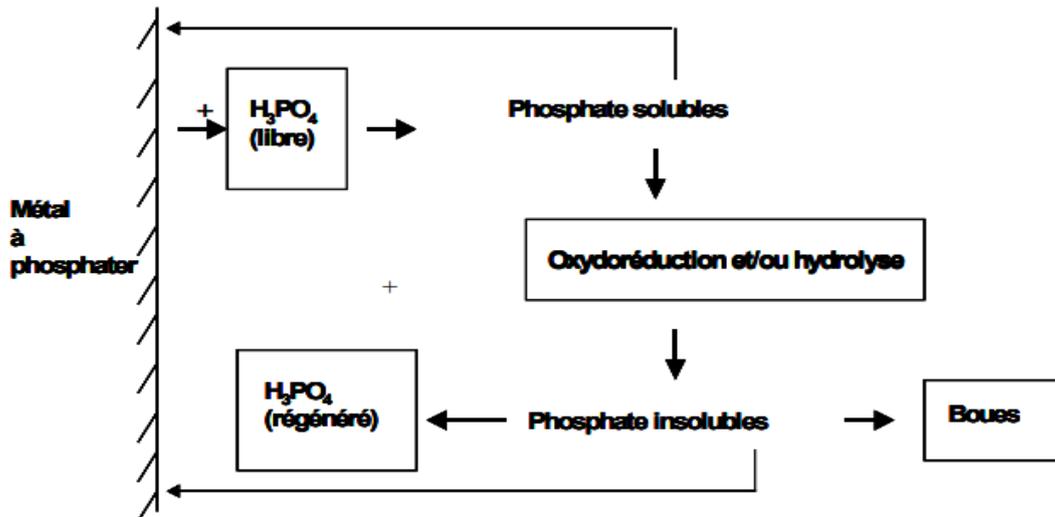


- De la valence 0 jusqu'à valence x : on a une oxydation du métal.
- La réaction se produit plus ou moins rapidement selon l'acidité libre  $\text{H}_3\text{O}^+$  du milieu.

La vitesse modérée de la dissolution du métal permettra la neutralisation et la saturation de la surface.

### 8.1.1 L'acide phosphorique

La stabilité du pH de la solution de phosphate est due à ses propriétés chimiques spéciales Acide ortho-phosphorique et ses dérivés. Cet acide a la capacité de se régénérer.



**Figure 15:** Régénération systématique de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans les solutions phosphatantes

(G, LORIN, 1973)

Dans des conditions redox bien définies (Fig.15). Il présente deux caractéristiques intéressantes:

1) Il peut facilement donner des complexes, en particulier pour les éléments de transition, tels que Fer (phosphate ferreux (soluble) - phosphate de fer (insoluble)).

Structure tétraédrique de l'ion PO<sub>4</sub>.

2) La configuration spatiale est l'élément déterminant la nature des cristaux de base formés sur la surface métallique.

### 8.1.2 Acidité libre

Par convention, l'acidité libre (AcL) représente la concentration des ions dans une solution molaire (en ml). L'eau gazeuse, en plus du bain, peut également changer la couleur de l'indicateur coloré dans la zone colorée Le pH est d'environ 3,8.

Cela correspond à la quantité de soude (NaOH) nécessaire pour transformer l'acide phosphorique libre contenu dans l'échantillon à l'état de phosphate mono-sodique.



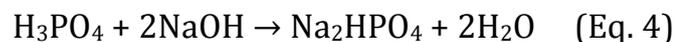
Par conséquent, en mesurant l'acidité libre du liquide du bain, la concentration dans l'eau peut être obtenue à partir de la valeur relative.

L'acide phosphorique libre est responsable de l'attaque du métal à phosphater.

### 8.1.3 Acidité totale (concentration totale) :

L'acidité totale (ACT) représente la quantité de solution molaire de carbonate de sodium (en ml).

La quantité de soude à ajouter est le double de la quantité de soude utilisée pour la mesure de l'acide libre, car l'acide phosphorique libre devient du phosphate di-sodique.



### 8.1.4 Rapport d'acidités

L'acidité totale et l'acidité libre affecteront la formation de la couche de phosphate. Ces deux paramètres sont deux caractéristiques importantes d'un bain de phosphate. Soit r le rapport de ces deux acidités.

$$r = \frac{\text{acidité libre}}{\text{acidité totale}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Du point de vue de la qualité des résultats de phosphatation, il a été observé que:

- $r = 6$  à  $8$  pour le traitement par immersion;
- $r = 15$  à  $25$  pour le traitement à pulvérisation au jet. (G, LORIN, 1973)

## 8.2 L'accélération des bains de phosphatation des métaux :

L'accélérateur peut favoriser la formation de la couche de phosphate en ralentissant la libération de  $H_2$  ou en convertissant des composés réducteurs. Par conséquent, les ions  $Fe^{2+}$  générés par la corrosion des métaux sont oxydés en ions  $Fe^{3+}$ , puis précipités sous forme de phosphate tertiaire  $FePO_4$  insoluble.

La teneur en phosphate de fer dans la couche finale est réduite.



L'accélérateur agit en milieu acide, il est très conforme aux réactions redox classique, les accélérateurs les plus utilisés sont les chlorates, les nitrates et les nitrites. (G, LORIN, 1973) (LAZAR, 2008)

### a- Les Chlorates

L'ion  $ClO_3$  est un oxydant puissant et son taux de réduction est très élevé même à une température moyenne de  $50$  à  $60^\circ C$ .

Lorsqu'il est introduit dans un bain de phosphate, Il se transforme rapidement en chlorure sous forme de chlorate de sodium. Cependant, bien qu'il soit très efficace comme accélérateur, il présente l'inconvénient d'augmenter la libération d'ions  $Cl$ , ce qui est désavantageux en termes de protection contre la corrosion. (B.E, MOKHTAR, 1996)

**b- Les nitrites**

L'élément nitrite est présent dans la solution car il est généralement introduit sous forme de sel de sodium ou formé à partir de nitrate.

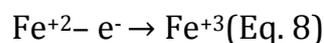
Par conséquent, l'élément nitrate joue un rôle important dans la promotion de la réaction. Il existe dans le bain de phosphatation sous forme de sels métalliques, tels que sodium, zinc, nickel, manganèse, calcium, ammonium, etc.

Selon (G, LORIN, 1973), l'accélération du processus par l'introduction du nitrate provoque sa réduction en une série de composés intermédiaires:



Ainsi, le nitrite ( $\text{NO}_2$ ) est un élément produit lorsque le nitrate ( $\text{NO}_3$ ) est réduit à un certain niveau de zones polarisées entraînant:

1) une oxydation, des ions ferreux apparaissent dans la solution



2) une oxydation et passivation du métal en formant une couche d'oxyde faible sur la couche métallique;

3) une dépolarisation de la surface métallique, en particulier dans les zones à haute résistance,

4) Ou une régénération des éléments nitrate

**8.3 Formation et croissance de la couche phosphatée :**

Dans ces conditions, le bain de phosphate de nitrate accéléré est le siège de réactions chimiques compliquées. Des études sur la composition de la couche de phosphate montrent qu'ils sont principalement composés de phosphate de métal tertiaire.

La solution initiale de phosphate est du phosphate primaire soluble. Cela conduit à l'équation Caractéristiques de base des balances spécifiques pour tous les bains de phosphate (J, DONOFRIO):

### **Phosphate tertiaire**

Phosphate tertiaire (insoluble) = Phosphate primaire (soluble), cet équilibre n'est modifié que par la libération ou l'absorption d'acide phosphorique libre. Dans le cas du traitement de l'acier dans un bain de phosphatation au zinc, l'équation de base est la suivante:



On voit que le taux de phosphate déposé sur le métal dépend du taux d'acidité « r ». Si le rapport est trop bas, cela provoquera une érosion excessive du substrat, empêchant ainsi La formation de dépôts de phosphate.

Si le rapport est trop élevé, on a une érosion insuffisante du métal entraînant une germination et une croissance réduite des couches métalliques.

Par conséquent, le fonctionnement du bain de phosphate dépend des facteurs suivants:

- la température de la solution et le pH;
  - la concentration en acide phosphorique libre;
  - la concentration totale en phosphates sous forme libre ou combinée.
- (G, LORIN, 1973) (T, GUÉGUEN, 1980)

## **9. Caractéristiques de couches phosphatées :**

La couche phosphatée ainsi formée est caractérisée par:

### **9.1. La structure de la couche de phosphatation :**

Les revêtements de phosphate se développent dans diverses directions dans la direction épit-axiale par rapport à l'orientation principale et même par rapport à la structure de surface du substrat métallique. (Bouzziri, 1994)

### a- Cas de la « phosphatation au zinc et nickel »

L'association zinc-nickel peut être utilisée sur l'acier électro-zingué ou galvanisé, et parfois sur l'aluminium pour obtenir un revêtement de structure particulièrement homogène.(CRAUSAZ E. et al, 2003). Le nickel agit comme un catalyseur de germination et aide à former des sous-couches. (BUROKAS V., 1998) (TOMANDL A., 2004), (ZIMMERMANN D., 2003)

### b- Cas de la « phosphatation au zinc » des fers, fontes, aciers

La couche de phosphatation au zinc de l'acier est composée de :

- Phosphophyllite  $Zn_2$ ,
- phosphate mixte hydraté  $(Fe^{+2})(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , cristallisant dans le système monoclinique. (ZHANG Z., 2002)
- Hopéite  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ : phosphate tertiaire de zinc cristallisant dans le système orthorombique. (ARNAUD Y., 1988)
- Huréaulite de fer  $(Fe)5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . (WENG D., 1996)

S'il n'y a presque pas de fer dans le bain, sa structure est principalement composée de phosphite à faible proportion. (LI G., 2004). (N, 1990).

La chlorophylle n'apparaît qu'en présence d'ions fer, (CASTAGNOLA M., DUTTA P, 2001), (R, 2004)

Les cristaux de phosphates de zinc croissant sur acier conduisent en effet à deux types de structure :

- en plaque dans des plans grossièrement parallèles à celui du substrat métallique;
- en aiguille suivant des orientations perpendiculaires aux précédentes.

### 9.2. Poids des couches :

Les plaques contiennent généralement plus de fer que les aiguilles.

Contrôler la valeur optimale du poids de chaque couche en fonction de chaque situation spécifique, est un problème permanent dans les activités industrielles. En fait, le poids de cette couche dépend de la composition cationique ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , etc.) et anionique du bain de phosphatation [BUR-98]. (TOMANDL A., 2004)

Le rapport poids/épaisseur de cette couche est très variable. Cela dépend de la nature de l'acier sur lequel le revêtement est appliqué. En effet, la vitesse de dissolution de l'acier détermine le taux de phosphatation, car l'étape clé de la réaction est l'attaque acide sur le métal. (T, GUÉGUEN, 1980)

Le rapport poids/épaisseur dépend également du traitement de surface (dégraissage, décapage), la présence de carbone et de fer inhibera la combinaison de colloïdes, réduisant ainsi le nombre d'ions phosphatés et conduisant à la formation de grands cristaux. (ZIMMERMANN D., 2003)

La quantité de phosphate déposée à la surface de l'échantillon peut être évaluée par des techniques non destructives telles que la spectroscopie ou par des techniques destructives, telles que l'immersion du revêtement dans une solution qui le dissout complètement.

Par conséquent, la perte de poids avant et après la dissolution du revêtement aide pour estimer la quantité de phosphate déposée sur l'échantillon. (LAZAR, 2008)

La structure des revêtements de phosphate inorganique dépend principalement du poids. Généralement, la peinture légère ( $0,2$  à  $1,4 \text{ g/m}^2$ ) a une structure amorphe, alors qu'une densité plus élevée ( $1,4$  à  $30 \text{ g/m}^2$ ) a une structure cristalline.

Le poids du revêtement de phosphate moyen est de  $1,4$  à  $7,5 \text{ g/m}^2$ , et le poids de la couche est de  $7,5$  à  $30 \text{ g/m}^2$ . (LAZAR, 2008)

### **9.3. Porosité des couches :**

La couche de revêtement de phosphate se compose de nombreux cristaux de tailles très différentes. Une constitution de ce type implique

intrinsèquement l'existence de fissures et de canaux jusqu'au métal de base au niveau des zones inter-cristallin. La porosité est généralement assez faible, de l'ordre de 0,5 à 1,5% de la surface phosphatée.

La porosité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement de phosphate. La porosité dépend du type de solution de phosphate, du temps de traitement, de la teneur en fer du bain et la composition chimique du revêtement. (Juers, 2008)

#### **9.4. La Résistance aux Alcalis :**

La résistance aux alcalis ou la stabilité du revêtement dans les milieux alcalins dépend de sa composition chimique et de sa structure.

En effet, la pyrophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) est plus difficile à se dissoudre que ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) (TOMANDL A., 2004)

La résistance aux alcalis du revêtement augmente avec l'augmentation de la teneur en fer dans le bain de phosphate. Cela dépend également des conditions opératoires, notamment de l'agitation du bain. La solubilité alcaline diminue avec l'agitation du bain.

En effet, la solution alcaline dissout d'abord la couche supérieure. Ensuite, la réaction a lieu entre les couches riches en fer et celles composées principalement de fer. (Juers, 2008)

### **10. Application de la phosphatation dans le milieu cimentaire: Etat de l'art :**

Dans cette partie, nous allons étudier le rôle des armatures phosphatées contre la corrosion dans un milieu neutre contaminé par les chlorures et un milieu simulant la solution interstitielle du béton carbonaté. En se basant sur des études de la littérature, des méthodes électrochimiques statiques et transitoires sont utilisées pour comparer l'efficacité de ces revêtements et leur comportement dans différents milieux corrosifs.

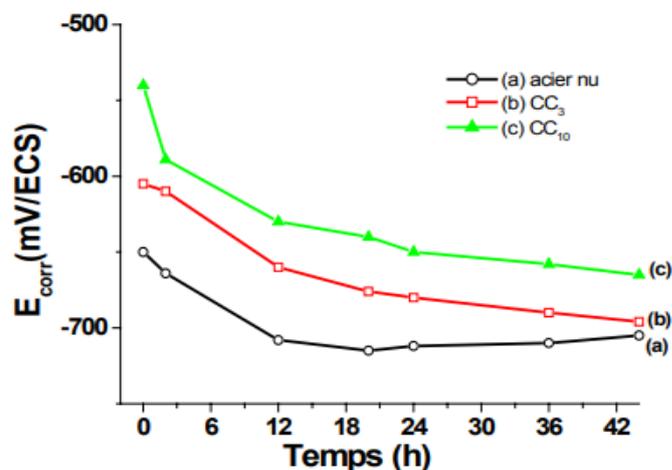
#### **10.1 Etude en milieu neutre chloruré :**

Lazar(Lazar, 2008) a étudié le comportement des armatures phosphatées dans différents milieux en utilisant des méthodes électrochimiques, les résultats sont décrits dans ce qui suit.

### 10.1.1 Evolution du potentiel de corrosion

Les évolutions du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  de l'acier nu et phosphaté  $CC_3$  et  $CC_{10}$  (à 3 min et 10min respectivement) pour une durée d'immersion de 44 heures en milieu NaCl 3,5 % sont donnés dans Fig.3.

Il a constaté, après 44 heures d'immersion que l' $E_{\text{cor}}$  des échantillons d'acier nu et de  $CC_3$  s'est stabilisé à environ -700 mV / ECS. La valeur  $E_{\text{cor}}$  finale de l'échantillon  $CC_3$  reflète l'érosion de la couche de phosphate et l'exposition de l'acier. Pour les échantillons  $CC_{10}$ ,  $E_{\text{cor}}$  est maintenu à un niveau élevé et stabilisé à environ -650 mV/ECS. L'épaisseur de ce revêtement  $CC_{10}$  est supérieure à  $CC_3$  montre une meilleure protection de l'acier. (Juers, 2008)

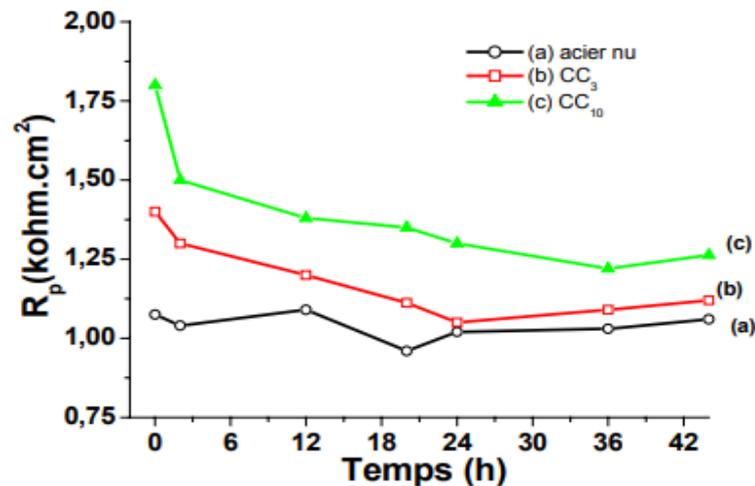


**Figure 16:** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5%: (a) nu (b)et revêtu CC3 et (c) revêtu CC10.(Lazar, 2008)

### 10.1.2 Evolution de la résistance de polarisation

Pour l'acier nu et l'acier revêtu  $CC_3$ , la résistance de polarisation diminue au début de l'immersion, puis se stabilise à environ  $1\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Fig.16).

D'autre part, la valeur mesurée pour l'acier revêtu CC<sub>10</sub> est plus élevée, ce qui reflète une porosité plus faible et une épaisseur de revêtement supérieure par rapport au revêtement CC<sub>3</sub>. (LAZAR, 2008)

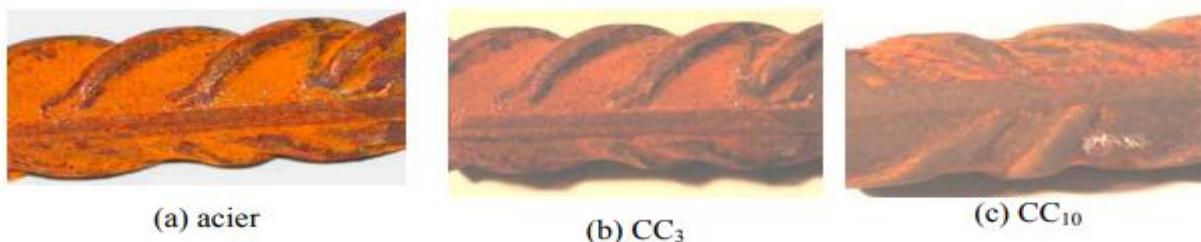


**Figure 17:** Evolution de la résistance de polarisation de l'acier en milieu NaCl 3,5% (a) nu (b) revêtu CC<sub>3</sub> et (c) revêtu CC<sub>10</sub>. (LAZAR, 2008)

### 10.1.3 Analyse de l'interface métal/solution

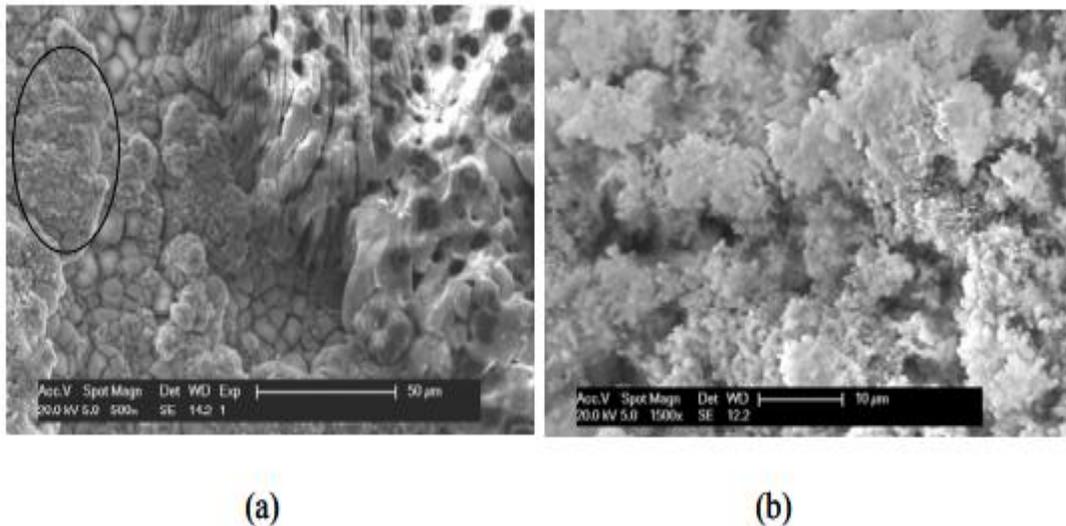
La méthode analytique utilisée comprend l'observation de l'échantillon à partir de l'échelle macroscopique.

Pour l'acier sans phosphate, l'observation de l'échantillon dans une solution de NaCl à 3,5% montre la présence d'un film noir en surface, recouvert d'une couche de produits de corrosion orange. Pour les échantillons revêtus, une couche blanche est présente en surface.



**Figure 18:** Observation macroscopique de l'acier nu (a) et phosphaté (b) CC<sub>3</sub>- (c)CC<sub>4</sub> après 44 h d'immersion dans la solution NaCl 3,5%. (LAZAR, 2008)

Les observations au MEB, (Fig.18), ont montré que cette poudre blanche est préférentiellement formée dans les zones riches en nodules de zinc.



**Figure 19:** Photos MEB sur la couche après 44h d'immersion dans la solution NaCl 3,5%: (a) ensemble et (b) produits de corrosion . **(LAZAR, 2008)**

Pour l'acier revêtu CC<sub>3</sub> et CC<sub>10</sub> les substrats identifiés sont relatives au ( $\alpha$ -Fe), à la couche de phosphate (hopéite et phosphophyllite) et aux produits de corrosion formés (magnétite et lépidocrocite). (LAZAR, 2008)

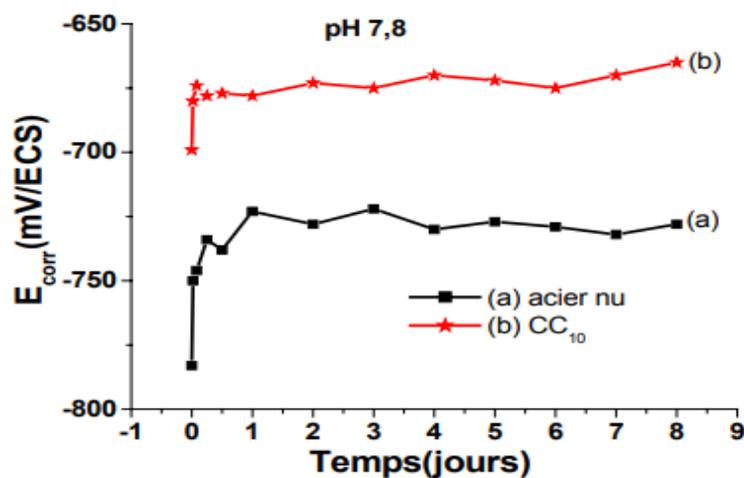
## 10.2 Etude en milieu neutre carbonaté:

### Evolution du potentiel de corrosion :

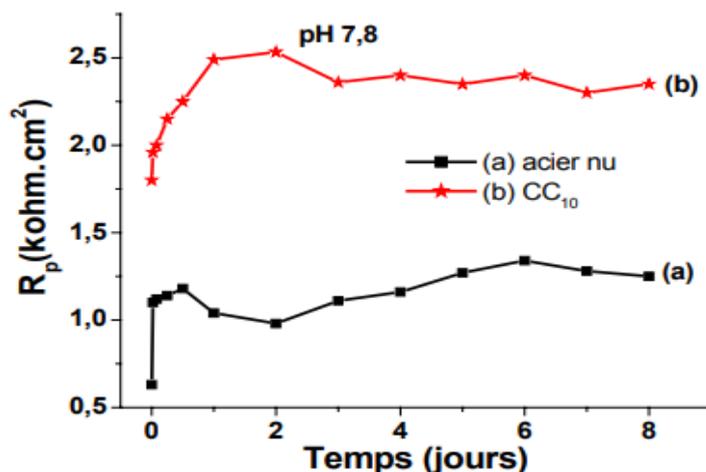
La figure 7 montre le comportement à la corrosion de l'acier nu et phosphaté CC<sub>10</sub> après avoir été immergé dans un milieu similaire à une solution interstitielle de béton carbonaté (solution A) avec un pH de 7,8 pendant huit jours suivant l'étude réalisée par Lazar.

$E_{cor}$  augmente pendant les premières 24 heures d'immersion, puis se stabilise avant d'atteindre une valeur fixe de  $-650$  mV / ECS.

Le changement de résistance de polarisation  $R_p$  de l'acier nu et de l'acier revêtu CC<sub>10</sub> est Comme le montre la figure 8. Pour l'acier nu,  $R_p$  augmente au début de l'immersion, puis se stabilise à  $\sim 1,2$  k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.



**Figure 20:** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier nu (a) et revêtu (b) CC10, lors de l'immersion dans la solution A. (LAZAR, 2008)



**Figure 21:** Evolution de la résistance de polarisation de l'acier (a) nu, et (b) revêtu CC10, lors de l'immersion dans la solution A. (LAZAR, 2008)

Pour l'acier phosphaté CC<sub>10</sub>, une augmentation de la résistance de polarisation qui traduit l'amélioration du comportement à la corrosion de l'acier liée aux traitements de phosphatation a été signalée.

### 10.3 Etude en milieu alcalin ou cimentaire

Lazar a étudié dans cette partie la stabilité des revêtements de phosphates (CC10) dans différents milieux : similaire à la solution interstitielle du béton (pH = 12,6 et 13,2) d'une part, et d'autre part pollué par les ions chlorures.

La deuxième partie est consacrée aux essais de corrosion accélérée de l'acier revêtu Phosphate et béton enduit en milieu NaCl 3,5%.

### 10.3.1 Etude dans des milieux similaires à la solution interstitielle du béton

Les milieux d'étude choisis par Lazar (Lazar, 2008) sont :

- "Solution S1", qui correspond au milieu interstitiel du béton frais de pH=12,6, saturée de chaux, et alcalis ajoutés ( $10^{-3}$  M NaOH et  $10^{-3}$  M KOH).

- "Solution S2", de pH=13.2, saturée de chaux, et alcalis ajoutés (NaOH  $10^{-1}$  M et  $10^{-1}$  M KOH),

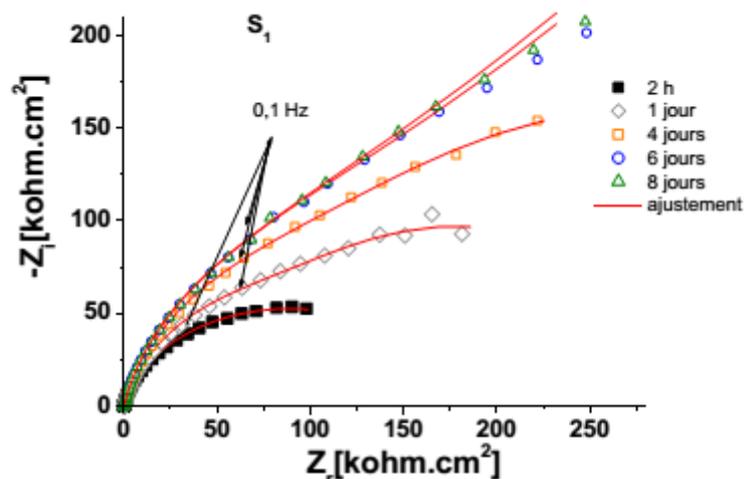
Pour simuler la phase aqueuse d'un béton pollué par des chlorures, une concentration de chlorure dépassant le seuil toléré pour l'amorçage de la corrosion de l'acier  $[Cl^-]/[OH^-] > 0,6$  a été ajoutée. Les solutions S1, S2 contenant du chlorure de sodium sont désignées par S1C et S2C.

#### a- Suivi du potentiel de corrosion dans la solution S1 :

Quel que soit l'échantillon utilisé, le suivi d' $E_{cor}$  a montré une évolution vers des valeurs plus nobles. Pour l'acier nu, la valeur limite du potentiel de corrosion après passivation est d'environ -250/-300 mV/ECS. (ANDRADE C. et al, 2001)

Par conséquent, après trois jours, l'acier tend vers la zone de passivation et reste passif pendant toute la période d'inspection. Pour le revêtement CC<sub>10</sub>,  $E_{cor}$  est porté à -300 mV/ECS. Cela indique que la dissolution du revêtement est lente sans décapage de l'acier (Lazar, 2008).

#### b- Evolution des courbes d'impédance de l'acier Phosphaté dans S1



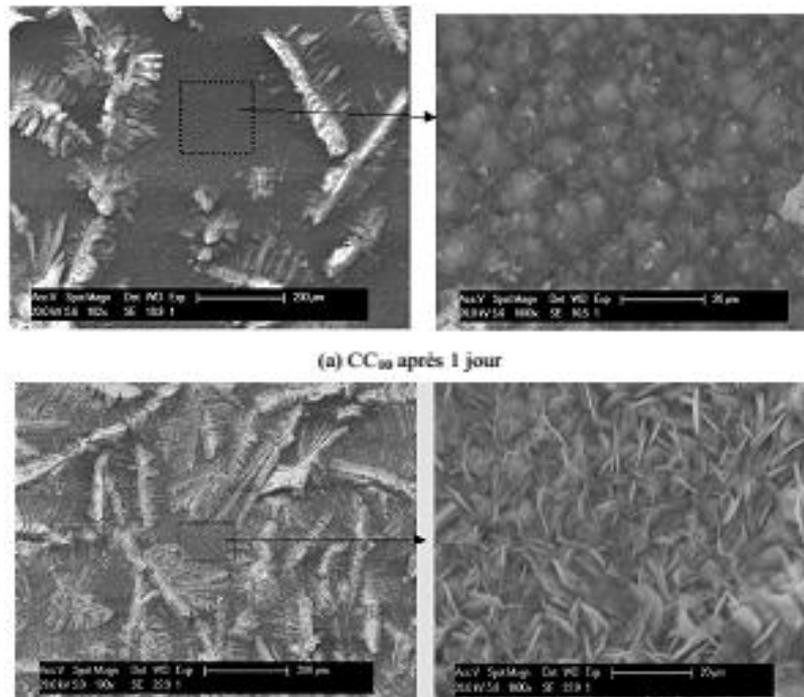
**Figure 22:** Diagrammes de Nyquist de l'acier Phosphaté CC10 lors de l'immersion dans la solution S1 . (LAZAR, 2008)

Fig.22 montre deux boucles capacitives. La boucle capacitive est d'autant plus grande que la durée d'immersion est élevée.

Cette évolution de la boucle capacitive avec la durée d'immersion peut être attribuée non seulement à la formation d'un film passif à la surface de l'acier revêtu, mais également à une évolution de ce film au cours du temps. (LAZAR, 2008)

### c- Analyse MEB (microscopie électronique à balayage) de l'acier phosphaté dans S1

Les photographies MEB de l'acier revêtu CC<sub>10</sub> après 1 jour et 8 jours d'immersion dans la solution S1 indiquent que la morphologie initiale des cristaux de phosphate (Fig.23) change lors de l'immersion dans le milieu à pH 12,6. En effet, on assiste à leur dissolution et à la germination des petits cristaux même après un jour d'immersion. Durant huit jours, les grands cristaux ne changent pas de morphologie, mais ils sont uniformément couverts par des petites plaques hexagonales. Les changements à la surface de l'acier revêtu CC<sub>10</sub> améliorent davantage les propriétés anticorrosives du revêtement obtenu par phosphatation. (LAZAR, 2008)

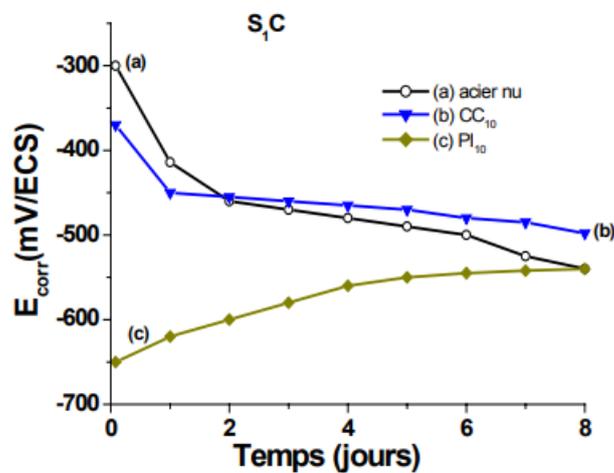


**Figure 23:** Observations MEB de l'acier revêtu CC10 après (a) 1 jour et (b) 8 jours d'immersion dans la solution S1

#### d- Suivi du potentiel de corrosion dans la solution SC1 :

Pour l'acier phosphaté CC<sub>10</sub>, la valeur d' $E_{\text{cor}}$  est légèrement supérieure à celle de l'acier nu (Fig.24).

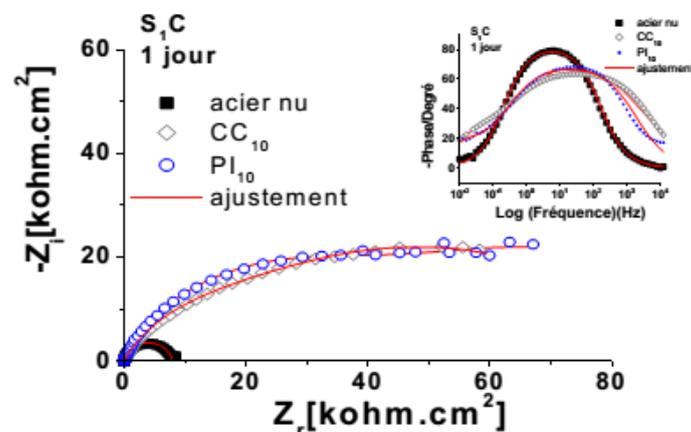
PI<sub>10</sub> désigne l'acier revêtu à potentiel imposé qui n'est pas interprété dans cette étude.



**Figure 24:** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier : (a) nu et (b) revêtu CC10 et (c) PI10, lors de l'immersion dans la solution S1C . (LAZAR, 2008)

### e- Evolution des courbes d'impédance de l'acier Phosphaté dans SC1

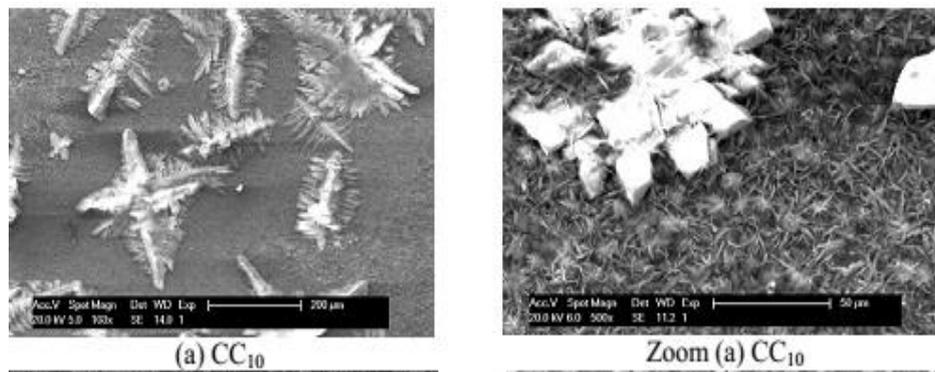
L'allure des diagrammes (Fig.25) présente une seule boucle capacitive pour l'acier nu et deux boucles capacitives dans le cas de l'acier revêtu CC<sub>10</sub>. La présence des chlorures dans ce milieu entraîne à la fois, une compétition entre la formation et la destruction locale du film formé par la dissolution lente des revêtements (Lazar, 2008).



**Figure 25:** Diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier nu et revêtu CC10 après 1 jour d'immersion dans la solution S1C. (Lazar, 2008).

### f- Analyse MEB de l'acier phosphaté dans S1C

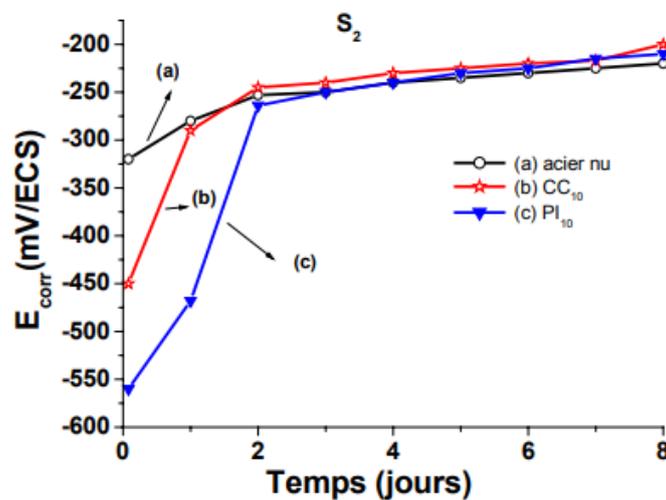
Dans le cas de l'acier revêtu CC<sub>10</sub> la présence des ions chlorures n'empêche pas la germination et la croissance des cristaux sous forme de plaquettes observées dans le milieu S1C (Figure 26). Ces cristaux sont constitués de hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (Lazar, 2008).



**Figure 26:** Observations MEB de l'acier revêtu CC10 après 8 jours d'immersion dans la solution S1C

### 10.3.2 Solution (S2) saturée en chaux additionnée d'alcalins (pH 13,2)

La Figure 27 montre les changements du potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu pendant l'immersion dans la solution S2. Cette évolution montre que le potentiel de corrosion va augmenter et se stabilisera autour de -250 mV/ECS.(ANDRADE C. et al, , 2001)



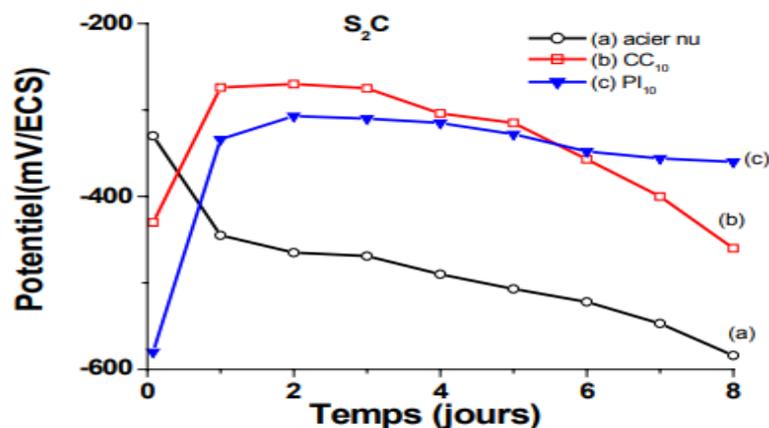
**Figure 27:** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier : (a) nu et (b) revêtu CC10 et (c) PI10, lors de l'immersion dans la solution S2 . (LAZAR, 2008)

### 10.3.3 Solution saturée en chaux additionnée d'alcalins et polluée par des chlorures (S2C)

#### a- Suivi du potentiel de corrosion

Dans la solution S2C, l' $E_{\text{cor}}$  de l'acier nu (Fig.28) est d'environ -600 mV/ECS. La valeur  $E_{\text{corr}}$  indique qu'en présence de chlorures, l'état de l'acier est en corrosion active.

Pour l'acier revêtu CC<sub>10</sub>, l' $E_{\text{cor}}$  passera à -300 mV/ECS au début de l'immersion, puis lorsque le temps d'immersion est supérieur à trois jours, la valeur sera réduite à -450 mV / ECS.



**Figure 28:** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier (a) nu et revêtu : (b) CC10 et (c) PI10 lors de l'immersion dans la solution S2C . (LAZAR, 2008)

Cette évolution d' $E_{\text{corr}}$  de l'acier phosphaté CC<sub>10</sub>, montre la dissolution du revêtement de phosphate suivie de la formation d'un film protecteur dont les propriétés protectrices dépendent de la nature du revêtement. (LAZAR, 2008)

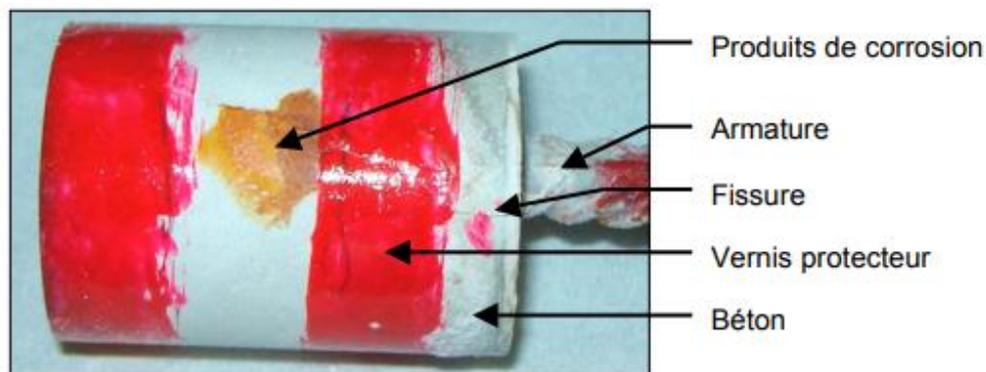
### b- Evolution du pouvoir protecteur

Dans le cas de l'ajout des ions chlorures dans le milieu utilisé, le pouvoir protecteur atteint 81% en présence des ions phosphates et 85% dans un milieu contenant à la fois des ions phosphates et zinc. Par contre, dans le cas où l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  provenant de la dissolution du revêtement est présent, on observe qu'après 2 jours d'immersion, une phosphatation durant 10 min apporte un pouvoir protecteur de 91% pour l'échantillon préparé par conversion chimique (CC<sub>10</sub>). (LAZAR, 2008)

### 10.3.4 Comportement à la corrosion de l'acier nu et phosphaté enrobé de béton en milieu chloruré

L'effet des revêtements de phosphate, élaborés durant 10 min ont été traités par Lazar.

Au début des essais, le pH au voisinage de l'armature est celle du béton sain dont la valeur est supérieure à 12 (état passif). Dans le cas de l'acier nu et enrobé de béton, au début de l'immersion, les valeurs de  $i_{corr}$  restent quasiment constantes et inférieures à  $1 \mu A/cm^2$ , après  $\sim 4$  jours d'immersion, ( $i_{corr} > 1 \mu A/cm^2$ ), ce qui confirme un état de corrosion active (Fig.29). L'EA est relativement faible durant les premières 95 heures d'immersion. Au-delà, l'augmentation de l'EA, correspondant à un  $i_{corr} > 1 \mu A/cm^2$ , montre que la concentration des chlorures à l'interface acier/béton a dépassé le seuil critique  $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$  pour entraîner l'amorçage de la corrosion et l'accumulation des produits de corrosion formés. (LAZAR, 2008)



**Figure 29:** Acier doux enrobé de béton après une durée d'immersion de six jours dans une solution 3,5% NaCl et à un potentiel imposé de 400 mV/ECS . (LAZAR, 2008)

Ces résultats indiquent que le revêtement de phosphate joue un rôle important dans la protection de l'acier et l'endommagement du béton (LAZAR, 2008).

En effet, cette analyse confirme que ces revêtements de phosphate protègent l'armature et retardent l'amorçage de sa corrosion lorsque la solution interstitielle

du béton est polluée par les chlorures. Ainsi ces tests ont permis de mettre en évidence l'intérêt du traitement de phosphatation dans la protection des armatures à béton.

### **11 Conclusion :**

Au cours de l'expérience, il a été constaté que le film de phosphate protège mécaniquement l'armature, par conséquent, la violation de l'intégrité du revêtement conduit au développement d'un processus de corrosion local dans la zone où le film est absent. Les revêtements obtenus à partir de solutions modifiées de phosphatation à froid empêchent mieux l'entrée de particules agressives à la surface d'armature. Ils ont une structure cristalline plus fine, ce qui ne réduit pas l'adhérence des armatures au béton.

Il est évident qu'une protection supplémentaire des armatures dans le béton par l'application d'un revêtement de phosphate garantira la durabilité requise des structures en béton armé dans la construction de génie civil.

# **Chapitre 3: Composition des bains de phosphatation**

## 1. Introduction

La phosphatation est un procédé de protection des métaux appliqué dans différents domaines. Dans le domaine de génie civil et pour une meilleure application de la technique de phosphatation à différents métaux et obtenir de bons résultats, il faut bien choisir les composants du bain de phosphatation tel que (l'acide phosphorique et les différents accélérateurs de ce processus...) avec les quantités et concentrations adéquates.

Dans un milieu d'étude, plusieurs paramètres sont pris en compte, tel que : le pH du milieu, la température d'essai et la nature du métal sur lequel on veut travailler; dans un but de revêtir ce métal par une couche de phosphatation homogène, résistante et couvrant la totalité de la surface exposée.

## 2. Nature des bains de phosphatation

Le Bain de phosphatation pour substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtus de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, dont le pH est de 1 à 5,5 et dans la constitution duquel entrent les composants classiques des bains de phosphatation, ledit bain étant caractérisé par le fait qu'il comprend :

- d'environ 0,3 à 25 g/l d'ion zinc, de préférence de 0,5 à 10 g/l,
- d'environ 5 à 50 g/l d'ion phosphate, de préférence de 8 à 30 g/l,
- d'environ 0,01 à 10 g/l, de préférence de 0,03 à 3 g/l d'un complexe de cobalt trivalent
- le Ligand (molécule) est choisi parmi les ions du groupe comprenant  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}_3$  et  $\text{SO}_3$ , aussi parmi les ions du groupe comprenant les ions oxalate, acétate, citrate, gluconate, tartrate et acétylacétonate, et parmi les composés de formule  $\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)$  dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont choisis, indépendamment les uns des autres,

- dans le groupe comprenant H, les groupements carbonés en C-, à C6 sont notamment les groupements alkyle, hydroxyalkyle, hydroxy, alkylamine, hydroxyalkylamine ainsi que les acides carboxyliques ou aminocarboxy-liques et leurs sels,
- la composante essentielle peut être choisit dans le groupe comprenant Cl, Br, F, I, OH, NO<sub>3</sub>, SCN, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>, SeO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O, . (Schapira, Joseph , 1998)



**Figure 30:** Bains de phosphatation. (Metrohm )

### 3. Composition du bain phosphaté

Le Bain de phosphatation est généralement caractérisé par le fait que le complexe de cobalt trivalent est choisi dans le groupe comprenant:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$
- $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$  avec en = éthylène-diamine
- $[\text{Co}(\text{pn})_3](\text{NO}_3)_3$  avec pn = diamino 1-2 propane
- $[\text{Co}(\text{oxalate})_2]\text{NO}_3$
- $[\text{Co}(\text{citrate})(\text{CO}_3)]\text{Na}_2$

- $[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_2$
- $[\text{Co} (\text{NO}_3) (\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_2$ . (Schapira, Joseph , 1998)

### 3.1. Techniques de phosphatation

La technique de phosphatation pour les substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium éventuellement allié, comprennent les étapes successives classiques, dont notamment:

- une étape de dégraissage,
  - une étape de rinçage,
  - l'étape de phosphatation proprement dite,
  - une étape de rinçage
  - une étape de séchage,
- Dans l'étape de phosphatation proprement dite, on met en œuvre le bain de phosphatation approprié. (Schapira, Joseph , 1998)
- On peut adapter une dilution d'environ 1% à 10% avec de l'eau afin d'obtenir le bain de phosphatation choisi suivant le type de métal à traiter.
- Le substrat métallique traité est caractérisé par la présence de film cohérent dans le revêtement de phosphate.
- Utilisation comme accélérateur dans les bains de phosphatation des substrats métalliques à base d'acier éventuellement revêtu de zinc ou d'alliages du zinc avec d'autres métaux comme le fer, le nickel, l'aluminium, le manganèse, ou encore à base d'aluminium. (Schapira, Joseph , 1998)

### 3.2. Composition des bains de phosphatation : Etat de l'art

Les bains de phosphatation sont constitués par différents éléments tels que:

*les solutions aqueuses acides* contenant :

- les ions phosphates,
- fluorures (simples et/ou complexés avec un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le bore, le zirconium et le titane),
- nitrates,
- des cations bivalents tels que le zinc, ainsi qu'éventuellement ceux du groupe comprenant Mn, Mg, Ni, Cu, Ca, Fe et des cations monovalents tels que Na.

Ils peuvent également contenir :

- des polyoses,
- des dérivés du sucre,
- des hétéro-polysaccharides
- et du glucose.

Bien que dans les bains et procédés cités, la vitesse de formation du dépôt de phosphatation est accrue par l'utilisation d'accélérateurs.

Les accélérateurs classiquement employés sont ceux du groupe comprenant :

- les nitrites,
- les chlorates de métaux alcalins,
- le m-nitrobenzène sulfonâtes,
- l'eau oxygénée, plus récemment l'hydroxylamine et différentes combinaisons de ces composés. (Schapira, Joseph , 1998)

Tableau 1, résume plusieurs travaux de la littérature traitant la méthode de phosphatation comme technique de protection contre la corrosion.



## Chapitre 3 : Composition des bains de phosphatation

**Tableau 1:** les différents types de bains de phosphatations et leurs caractéristiques

Nom de l'auteur et date	Milieu d'étude	Nature du métal	Composition du bain de phosphatation	Nature du bain	Température	Résultat de la couche phosphatée
(Traisnel et al, 1999)	Acide dont le pH est proche de 1.	acier au silicium, de coulée continue et laminé à froid.	* $\text{NaH}_2\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ : 12 g/l * $\text{NaNO}_2$ : 0,25 g/l *Tension actif: 0,1 g/l	solution aqueuse diluée d'acide ortho phosphorique (17,7% en équivalent P20 5),	60°C	*adhérente *changement de teinte du support lors de 1 <sup>ère</sup> application (passage de la teinte bleutée à grisâtre). *perte totale d'adhérence par endroits (poudrage)
(Elhani, 2020)	Solution (NaCl à 3%) à 65 °C, durant 10 min et 15 min	aciers haut carbone 0.82% ou des aciers perlitiques (C82D2 ; selon la norme EN 16120)	*( $\text{NaCl}_3\%$ ) *solution phosphatante	phosphatation du zinc, à 65 °C, durant 10 min	65 °C	la couche de phosphate présentant la meilleure qualité électrochimique est celle obtenue à une durée de traitement de 15 min

(Lazaar, 2008)	Acide	armatures d'acier	Bain 1	<p>*Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O(50,49 g/L)</p> <p>*NiSO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O(4,465 g/L)</p> <p>*HNO<sub>3</sub>(8,9 ml/l)</p> <p>*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(23,3 ml/l)</p>	Bain à base de nitrate de zinc Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O pH<1	50°C et 55°C	<p>Le revêtement obtenu dans ces conditions est pauvre en phosphore.</p> <p>Il contient :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-7,6% de phosphore à 50°C et</li> <li>-9,5% de phosphore à 55°C</li> </ul> <p>mais le pourcentage de zinc est le même (~ 37% Zn)</p>
			Bain 2	<p>*ZnO(13,77 g/L)</p> <p>*NiO(1,275 g/L)</p> <p>*HNO<sub>3</sub>(5,5 mL/L)</p>	Bain à base d'oxyde de zinc et oxyde de nickel ZnO et NiO	55 °C	le revêtement formé est beaucoup plus riche en phosphore (~ 20% P) que celui obtenu dans le bain 1 et contient un pourcentage constant de zinc (~ 33% Zn).

				*H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2 3,3 ml/l)			
			Bain 3	*ZnO(13 ,77 g/L)  *NiSO <sub>4</sub> * 6H <sub>2</sub> O(4, 47 g/L)  *HNO <sub>3</sub> (5 ,5 mL/L)  *H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( 23,3 mL/L)	Bain à base de ZnO et NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O pHest de 2 à 2,5.	55 °C	La taille des cristaux formés est beaucoup plus grande que celle formés dans le bain 2. Il nous semble que le nickel favorise la germination, bien qu'il ne rentre pas dans le dépôt.
			Bain 4	*ZnO(13 ,77 g/L)  *NiSO <sub>4</sub> * 6H <sub>2</sub> O(0 g/L)  *HNO <sub>3</sub> (5 ,5 ml/l)  *H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( 5,5 ml/l)	base d'oxyde de zinc (sans activateur)	55 °C	les cristaux sont beaucoup plus petits et couvrent presque la totalité de la surface de l'acier et la composition de ce revêtement reste semblable à celle obtenue en présence de Ni <sup>2+</sup> dans le bain 3.

(Bensabra et al, 2012)	milieu saturée de Ca(OH) <sub>2</sub> haute alcalinité avec pH=12,5 à température 60% et 90%	échantillons en acier rond de béton	<p>*1 g.L<sup>-1</sup> ZnO,                  *1.3 ml.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>,                  *11 ml.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %),                  *4.25 g.L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>                  *1.2 g.L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>*6H<sub>2</sub>O.</p>	phosphatation du zinc	(60 et 90 °C)	la couche de phosphate présentant la meilleure qualité électrochimique est celle obtenue à une température de 60 °C et pour une durée de traitement de 10 min, l'acier traité à la température de 90 °C présente un potentiel de corrosion plus positif, et sa résistance de polarisation, à cette température, est beaucoup plus faible.
(Elshami, 2018)		Barres d'armatures en acier	<p><b>Bain 1</b>                  *B1+[HNO<sub>3</sub>(1 ml/L)]</p>	Bains à base de nitrite, benzoate et citrate de sodium	50 s à 60 °C	Le revêtement obtenu à partir de l'analyse EDS contient 13 % de phosphore, 37,2 % de zinc

			*B1+[HNO <sub>3</sub> (9,5ml/L)]	*Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (20g/l)	sous l'influence du nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		et la quantité de fer est de 39,9% pour B1_9.
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (8ml/L)]		B1 : bains à base d'oxyde de zinc, sulfate de nickel.		Cependant, B1-1 a 7, 5% de phosphore, 19% de zinc et 53,4% de fer.
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (7,5ml/L)]				
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (6,5ml/L)]				
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (5,5ml/L)]				
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (4,5ml/L)]				
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (3,3ml/L)]				
			*B1+[HNO <sub>3</sub> (1,5ml/L)]				

	ACIDE PH = 2.7	barres d'armature en acier	<p><b>Bain 2</b></p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(23,9 g/L)</p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(19,8 g/L)</p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(17,6 g/L)</p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(15,2 g/L)</p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(11,77 g/L)</p> <p>*B2+NiSO<sub>4</sub>*6 H<sub>2</sub>O(8,21 g/L)</p>	<p><b>B2:</b></p> <p>*NaNO<sub>2</sub> (0.5 g/L),</p> <p>*Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> (2.5 g/L),</p> <p>*NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C OO</p> <p>*Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O <sub>7</sub>(15 g/L)</p>	Bains à base d'ions hexamétaphospha te et citrate sous l'influence du nickel	50 s à 60 °C	Le revêtement ne couvre pas toute la surface de l'échantillon. L'analyse EDS de l'échantillon (B2_9) montre que le revêtement formé est plus riche en phosphore (14,5% P) et augmentant en quantité de zinc (27,2% Zn) avec le temps que celle obtenue dans le bain B2_1 (phosphore (12,5% P) et zinc (18% Zn)). Nous avons noté par analyse EDS sur bain B2 que le sulfate de nickel agit comme activateur de catalyseur dans la solution de phosphatation
--	----------------	----------------------------------	---	--	--	-----------------	--

			*B2+NiSO <sub>4</sub> *6 H <sub>2</sub> O(5,3 g/L)  *B2+NiSO <sub>4</sub> *6 H <sub>2</sub> O(3,5g/L)  *B2+NiSO <sub>4</sub> *6 H <sub>2</sub> O(1,27g/L)				
	ACIDE PH = 2.5	barres d'armature en acier	<b>Bain 3</b> *B3+ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (0.0006 g/L), CuO(0.0006 g/L)  *B3+ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (0.0012 g/L), CuO(0.0012 g/L)  *B3+ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	<b>B3</b>  *NaNO <sub>2</sub> ( 0.5g/L)  *NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO(0.5 g/L)  *Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (10g /L)  *ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Bains à base de nitrite, benzoate et citrate de sodium sous l'influence du zirconyle et du cuivre.	50 s à 60 °C	Le revêtement est plus fin et moins compact en présence de ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (0,0024 g/l) dans B3_3 en comparaison avec B3_1 (ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (0,0006 g/L)). Les mesures EDS montrent que B3-1 contient environ 19,2% de Zn et 9,5% de P. , pour B3-3, la quantité de zinc est de 10,3 % et de 3,6 % pour P

			(0.0024 g/L), CuO(0.0024 g/L)				
	ACIDE PH = 2.1	barres d'armature en acier	<b>BAIN 4</b> *B4+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 9,3 ml/L) *B4+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 7,15 ml/L) *B4+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 5,52 ml/L) *B4+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 2,83 ml/L) *B4+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (10 ml/L	<b>B4:</b> *NaNO <sub>2</sub> (0.5g/L) *NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO(0.5 g/L) *Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (5.0g /L) *Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (1.5g/ L) *H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Bains à base d'ions hexamétaphospha te et citrate sous influence du phosphore	55°C	Les observations au MEB des cristaux obtenus dans le bain B4_5 ont montré que les cristaux sont beaucoup plus petits que B4_1, et il y a quelques petites fissures dans la couche de revêtement. Bien que B4_1 soit le meilleur de cegroupe, unemauvaiscouche de phosphate se formesurl'acier

(HilkVerbrugge n et al , 2018)	Milieu acide	acier substrats Q-panel de type S.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	A base de  Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	60°C	La superficie du substrat n'était pas complètement recouvert de phosphate de zinc revêtement en raison de la lenteur de la cinétique de réaction. Avec l'augmentation de température de phosphatation à 75 ° C, affinage du grain a été obtenu et un revêtement dense a été formé sur la fibre,
(Liua et al, 2019)	Solution de NaCl à 3,5 %	fibres d'acier pour applications béton	*Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (30 g/l) *H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)200ml/l *H <sub>2</sub> O(800ml/L)	A base de  zinc	(55 ° C, 6 5 ° C, 75 ° C et 85 ° C)	à 65 ° La superficie du substrat n'était pas complètement recouverte de phosphate de zinc revêtement. Avec l'augmentation de température de phosphatation à 75 ° C, affinage du grain a été obtenu et un revêtement dense a été formé sur la fibre,



**4. Les avantages et les inconvénients de la technique de phosphatation :**

Comme toutes les méthodes de traitement des armatures, la technique de phosphatation présente des avantages et des inconvénients.

**4.1. Les Avantages de la phosphatation :**

- Le procédé tire parti de la faible solubilité des phosphates à pH moyen ou élevé.
- Elle permet obtenir une protection dite de stockage, permettant aux pièces de **ne pas rouiller** pendant une certaine durée sous condition d'un bon stockage.
- Ce procédé offre un aspect aux pièces gris foncé ou noir. Il peut être **complété par un huilage** pour optimiser les propriétés anticorrosion.
- Elle assure une protection anticorrosion du stockage,
- Elle permet l'amélioration de la résistance à la friction,
- Elle donne une bonne pré-couche pour les peintures,
- Elle offre une base d'accrochage pour revêtements organiques,
- Elle permet l'amélioration des propriétés anticorrosion.
- Elle offre un support de lubrification pour la déformation des métaux et amélioration des propriétés antifricition.
- Plusieurs procédés brevetés, disponibles dans le monde entier, bénéficiant des dernières innovations en matière d'environnement, d'hygiène et sécurité, de gain de productivité, de performances et d'efficacité.
- La disponibilité du procédé - protection sacrificielle liée à la masse surfacique - couche de rétention inter-cristallite pour la graisse.
- Excellentes propriétés de glissement.
- Réduction des forces de friction lors de l'emboutissage.
- Aspect visuel gris.
- Adhérence accrue lors de:

- Laquage.
- Assemblage métal/caoutchouc.
- Assemblage métal/métal.
- Revêtement autolubrifiant avec Molycote
- Amélioration de l'accrochage des films lubrifiants
- amélioration de la résistance à la corrosion.
- excellente base d'accrochage pour revêtements organiques de finition
- Le gros avantage de la phosphatation est son coût, nettement inférieur aux prix de revient des autres procédés
- Application au bain mort et vrac
- le renouvellement permanent de la solution.
- Effectivement, la pulvérisation des solutions permet la formation d'une fine pellicule de solution sur la surface métallique.
- La pression n'est pas le paramètre essentiel; même pour des valeurs relativement faibles (1-2 ATM ),
- l'attaque mécanique du métal est importante au point de contraindre les utilisateurs à diminuer l'attaque chimique par élévation du pH.
- Le facteur important est le débit de la solution phosphatant et donc la diffusion des espèces actives à l'interface métal-électrolyte.
- Par ailleurs, il faut insister sur l'oxydation superficielle du métal renforcée par l'état de saturation métal-électrolyte des solutions pulvérisées.
- Faible modification dimensionnelle des pièces
- les revêtements phosphatés laissent une pellicule protectrice qui est une véritable phosphatation de la surface du métal.
- Systèmes de phosphatage existants convertissables à moindre coût et rapidement exécutés.

- le revêtement fer-zinc contient au moins 5% de fer. En effet le procédé s'applique à des pièces d'acier galvanisé-allié.
- L'avantage de ce type d'acier est sa bonne soudabilité due à la présence de fer dans la couche superficielle.

#### **4.2. Les inconvénients de la phosphatation:**

- La protection de la couche phosphatant est considérée une protection anticorrosion temporaire,
- L'acide phosphorique est un acide toxique
- Problème de rejets aqueux (⇒ station d'épuration)
- Faible épaisseur du revêtement phosphaté
- Dureté médiocre de la couche phosphatée
- un petit pourcentage de facteur de la porosité
- Il est bien connu qu'en matière de traitement de surface, le paramètre température est primordial. Ceci est particulièrement vrai dans les procédés de phosphatation-passivation où l'on rencontre parfois le phénomène de poudrage, transformation qui donne naissance à des phosphates ferriques non adhérents sur la surface métallique. Cet inconvénient peut survenir à la suite de l'utilisation-du bain phosphatant à une température inadéquate.
- Tous les accélérateurs classiquement employés présentent des inconvénients :
  - les ions nitrites présentent l'inconvénient majeur de ne pas être stables en milieu acide et de se décomposer en oxydes d'azote;
  - une alimentation permanente des bains en ions nitrites est donc nécessaire même en l'absence de consommation liée au traitement de pièces;
  - un autre inconvénient des ions nitrites réside précisément dans le fait qu'ils se décomposent en oxyde d'azote qui est connus pour leur caractère

dangereux, ce qui pose des problèmes liés à la sécurité des travailleurs. (Schapira, Joseph , 1998)

- La mise en œuvre des ions chlorates conduit, après réaction, à la formation d'ions chlorures connus pour être néfastes vis-à-vis de la résistance à la corrosion des couches produites;
- ils favorisent également l'apparition de points blancs dans ces couches lors du traitement de certains substrats zingués, obligeant l'opérateur à poncer manuellement les substrats traités. (Schapira, Joseph , 1998)
- L'eau oxygénée n'est pas stable dans un bain de conversion acide contenant les métaux évoqués plus haut, et son domaine de concentration optimal est très étroit, ce qui rend le bain difficile à contrôler industriellement;
- de plus, ce bain tend à former de grandes quantités de boues lors de l'utilisation, qu'il convient d'éliminer par mise en décharge. (Schapira, Joseph , 1998)
- L'hydroxylamine, pour donner de bons résultats, doit être utilisée à des teneurs conduisant à des coûts relativement élevés, et surtout sa dégradation peut être importante en présence d'ions métalliques à température de phosphatation élevée. (Schapira, Joseph , 1998)

**Tableau 2:** les différents types de bains de phosphatations et leurs caractéristiques. (Narayanan, 2005)

Type d'accélérateur	Exemple	Avantages	Inconvénients
$\text{NO}_3^-$	$\text{NaNO}_3$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Moins de boues	Réduction des augmentations de $\text{FePO}_4$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la teneur en fer du revêtement
$\text{NO}_2^-$	$\text{NaNO}_2$	Permet un traitement rapide même à basse température	Fumées corrosives. Très instable à bain de température élevé. Un ajout fréquent est requis.
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$	Stable dans les concentrés liquides. Peut être utilisé pour le maquillage du bain et réapprovisionnement. Surmonte le problème de coloration blanche.	Caractère corrosif du chlorate et de ses produits de réduction. Des concentrations élevées empoisonnent le bain. L'élimination du précipité gélatineux des revêtements de phosphate résultants est difficile.
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Faible poids de revêtement. Pas de produits nocifs. Sans tache	Le contrôle du bain a tendance à être critique. Formation de boues lourdes. Stabilité limitée. Une addition continue est nécessaire.
Perborate	Perborate de sodium	Aucun neutralisant séparé n'est requis. Bonne résistance à la corrosion	Une addition continue est nécessaire. Boue volumineuse.

<b>Nitroguanidine</b>	Nitroguanidine	Ni l'accélérateur ni ses produits de réduction ne sont corrosifs.	Légèrement soluble. Aucun contrôle de l'accumulation de fer ferreux dans le bain. Trèscher.
<b>Oxime</b>	Acétaldéhyde oxime	Stable en milieu acide Écologiquement acceptable	/
<b>Organique N-oxyde</b>	Pyridine N-oxyde Morpholine N-oxyde	/	Besoin d'utiliser une solution d'activation hautement concentrée avant phosphatation
<b>hydroxylamine</b>	hydroxylamine hydroxylamine sulfate	Cristal de phosphate sphérique et/ou colonnaire Ne se décompose pas tout seul	Se décompose en présence de Cu ou H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans le bain
<b>Quinones</b>	Benzoquinone Chloranile	Solubilité de la quinone	Une concentration élevée provoque un motif ondulé. Une concentration plus faible n'est pas efficace en accélération
<b>Acide amidosulfonique et leurs dérivés N-substitués</b>	Acide benzoïque sulfonamideBenzènesulfonamide Acide N-cyclohexylsulfamique	Fonctionnement immédiat du bain Revêtement à grain fin Meilleure adhérence de la laque et résistance à la corrosion. La formation de boueestsupprimée	L'efficacité est altérée en présence d'ions Ca dans le bain
<b>Bromate de métal alcalin + aromatique</b>	Bromate de sodium + composé nitro m-nitrobenzène-sulfonate	Revêtement à grain fin Meilleure adhérence et résistance à la corrosion	



## 5. Conclusion

Pour un but d'obtention d'une couche de phosphatation résistante, il faut bien choisir les composantes des bains phosphatés notamment les accélérateurs qui réduisent la durée de ce processus. La nature des bains phosphatés est le facteur responsable des réactions de la phosphatation.

Le principal avantage du film de phosphaté résultant réside dans sa résistance élevée à la corrosion dans tous les types de carburants, lubrifiants et huiles organiques, benzène, toluène...

En outre, la phosphatation représente une bonne alternative pour protéger les armatures contre la corrosion.

# **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

---

### **Conclusion générale :**

La durée de vie des structures en béton armé est conditionnée par la résistance de ces dernières à résister aux agressions environnementales qui peuvent affecter leurs durabilités. La principale pathologie responsable de la dégradation des ouvrages en génie civil est la corrosion des armatures. Cette dernière exige un cout de réparation, ce qui a mené les chercheurs à creuser dans cette thématique afin de trouver les moyens susceptibles d'enrayer ce phénomène.

Cette corrosion se déclenche après la destruction de la couche protectrice qui entoure les armatures, ainsi, des signes de corrosion sous forme de rouille apparaissent immédiatement à la surface des tiges d'acier.

La durée de la phase initiale dépend de l'épaisseur du revêtement et du taux de pénétration des substances agressives, ainsi que de la concentration nécessaire à la dé-passivation de l'acier. Le taux de pénétration des substances agressives dépend de la qualité du revêtement du béton (porosité, perméabilité) et des conditions climatiques (humide ou sèche) sur la surface du béton.

Des mesures supplémentaires pour protéger l'armature de la corrosion sont généralement utilisées dans les cas où la structure est exposée à des environnements hautement corrosifs.

Parmi les meilleures méthodes protectrices contre la corrosion des armatures dans le béton est la phosphatation.

La phosphatation est utilisée depuis longtemps avec succès comme méthode de protection des produits et structures métalliques contre la corrosion. Le principal avantage du film de phosphate est sa résistance élevée à la corrosion dans tous les types de carburants, lubrifiants et huiles organiques, benzène, toluène et tous gaz sauf le sulfure d'hydrogène. En plus de la protection contre la corrosion, la phosphatation des métaux sert de base à l'application de vernis, peintures, adhésifs, huiles, cires, etc.

## Conclusion Générale

---

Les revêtements phosphatés offrent une excellente adhérence, ils lient les revêtements organiques à la surface métallique, ils protègent mécaniquement le métal, en l'isolant la surface traitée de l'environnement.

Après l'analyse de diverses études, nous avons conclu que le revêtement de phosphate avec le choix de la composition du bain appropriée jouent un rôle important dans la protection de l'acier et l'endommagement du béton tout en prenant en considération les conditions et recommandations nécessaires pour assurer la protection maximale souhaitée.

En effet, cette analyse confirme que ces revêtements de phosphate protègent l'armature et retardent l'amorçage de sa corrosion lorsque la solution interstitielle du béton est polluée par les chlorures. Ce qui a permis de mettre en évidence l'intérêt du traitement de phosphatation dans la protection des armatures à béton.

### Références Bibliographiques

#### I. Bibliographie

**] L. Schiffman, U.S. Patent. 1962.** 1962.

**ARNAUD Y., SAHAKIAN E., LENOIR J., ROCHE A. 1988.** Study of hopeite coatings II. Study of polycationic hopeites: structure and dehydration process. *Applied*. 1988.

**B. Zantout et D.R. Gabe. 1983.** *Trans. Inst. Met. Finish*. 1983.

**B.E, MOKHTAR. 1996.** Prephosphatation au manganèse et phosphatation fermanganèse des aciers fer-silicium : caractérisation physico-chimique des surfaces et des. *thèse*. 1996.

**betonix. betonix.** [En ligne] [Citation : 03 07 2021.] <https://www.betonix.be/beton-hydrofuge/>.

Betonix. *betonix.be*. [En ligne] <https://www.betonix.be/beton-hydrofuge/>.

**Bouzziri, Miloudi. 1994.** Adhérence et propriétés physico-chimiques des couches de phosphate sur aciers et aciers revêtus de zinc. *Thèse*. 1994.

**BUROKAS V., MARTUŠIENĖ A., BIKULČIUS G. 1998.** The influence of hexametaphosphate on formation of zinc phosphate coatings for deep drawing of steel tubes. *Surface and Coatings Technology*. 1998.

**CASTAGNOLA M., DUTTA P. 2001.** Raman microprobe studies of dissolution of microporous faujasitic-like zincophosphate crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001.

controle-et-maintenance. *controle-et-maintenance.fr*. [En ligne] <https://www.controle-et-maintenance.fr/service/protection-cathodique/definition>.

**controle-et-maintenance. controle-et-maintenance.** [En ligne] [Citation : 03 07 2021.] [controle-et-maintenance.fr](https://www.controle-et-maintenance.fr).

**G, LORIN. 1973.** La phosphatation des métaux. Paris, France : s.n., 1973.

**J, DONOFRIO.** Zinc phosphating. *article*.

**Juers, Caroline. 2008.** these. *Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques*. 2008.

**Kripps, William P. 2015.** Progress in Zinc Phosphate Conversion Coatings: A Review . *publication*. Metals Handbook : s.n., 2015.

**LAZAR, Epouse. 2008.** these. *Élaboration des revêtements de phosphates de*. 29 04 2008.

**LI G., NIU L., LIAN J., JIANG Z. 2004.** A black phosphate coating for C1008 steel. *Surface and Coatings Technology*. 2004.

**M.Yamamoto, ] S. Maeda and.** Prog. Org.

**Machu, ] W. 1950.** Die Phosphatierung. 1950.

**MAI-NHU, Jonathan. 2013 .** DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. *Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures*. TOULOUSE, Génie Civil, France : s.n., 04 juillet 2013 .

## Références Bibliographiques

---

- maison-etanche.** peinture hydrofuge. *maison-etanche*. [En ligne] [Citation : 03 07 2021.]  
<https://www.maison-etanche.com/fr/3788-produit-hydrofuge>.
- Metrohm .** Traitement de surface. *metrohm*. [En ligne] [Citation : 03 07 2021.]  
<https://www.metrohm.com/fr-fr/industries/surface-finishing/surface-finishing-bath-composition-secondary-components/>.
- N, PSYCHOYOS. 1990.** Traitements de preconversion des tôles revêtues de zinc. Caractérisation physico-chimique des couches créées. *thèse*. 1990.
- Narayanan, Sankara. 2005.** publication. *SURFACE PRETREATMENT BY PHOSPHATE*. 22 04 2005.
- Narayanan, T.S.N. Sankara. 2005.** SURFACE PRETREATMENT BY PHOSPHATE. *publication*. 2005.
- R, FROST. 2004.** An infrared and Raman spectroscopic study of natural zinc. *Spectrochimica Acta Part A*. 2004.
- Reinforcement Corrosion in Concrete Structures and Service Life Predictions – A Review. S. K. Dhawan, Suresh Bhalla, Bishwajit Bhattacharjee. 2014.* New Delhi : s.n., 2014. 9th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (9th ISEM' 14),. p. 4.
- Schapira, Joseph . 1998.** DEMANDE DE BREVET EUROPEEN . *Bain et procédé de phosphatation de substrats métalliques, concentré pour la préparation de ce bain et substrats métalliques traités à l'aide de ce procédé* . 03 04 1998.
- T, GUÉGUEN. 1980.** Phosphatation. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux. *article*. 1980.
- TOMANDL A., WOLPERS M., OGLE K. 2004.** The alkaline stability of phosphate. *Corrosion Science*. 2004.
- WENG D., JOKIEL P., UEBLEIS A., BOEHNI H. 1996.** Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1996.
- yorkamgroup.** revêtement epoxy. *yorkamgroup*. [En ligne] [Citation : 03 07 2021.]  
<https://yorkamgroup.com/fr/fer-a-beton/>.
- ZHANG Z., LENG W. H., LI J.F., ZHANG J.Q., WANG J.M., CAO C.N. 2002.** Cooperation behaviour of iron and phosphorus in electrodeposition of zinc-iron-phosphorus coating. *Materials Chemistry and Physics*. 2002.
- ZIMMERMANN D., MUÑOZ A.G., SCHULTZE J.W. 2003.** Microscopic local elements in the phosphating process. *Electrochimica Acta*. 2003.