

---

# Inhibition de la corrosion : évaluation gravimétrique.

Latefa. Saïl<sup>1\*</sup>, Fouad. Ghomari<sup>1</sup>, Abdelilah. Bezzar<sup>1</sup>, Abdelhafid. Khelidj<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université Abou Bakr Belkaïd, Laboratoire eau et ouvrages dans leur environnement, BP 230, Chetouane, Tlemcen, Algérie,

<sup>2</sup> Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique GeM - UMR 6183, Université de Nantes, IUT Saint Nazaire, France,

\* E- mail : saillatefa@yahoo.fr

---

*RESUME.* L'effet de l'inhibition du phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) sur des ronds en acier usinés et pré-traités au laboratoire a été étudié par essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse. Les pièces ont été testés en immersion totale dans deux milieux différents : le milieu 1, simule le milieu marin de la méditerranée (3% de NaCl) et le milieu 2, milieu d'hydroxyde de calcium saturé  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , simule la solution des pores du béton avec 3% de NaCl dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice a été évaluée à 80% et 75% respectivement dans les deux milieux. L'influence de la concentration en inhibiteur ainsi que l'effet du pH sur l'efficacité inhibitrice ont été sujets à l'étude.

*ABSTRACT.* The inhibition effect of sodium phosphate ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) on circles made of manufactured steel and pre-treated in laboratory has been studied by gravimetric tests based on mass loss. The pieces have been tested in total immersion in two different environments: the Medium 1, simulate the marine environment of the Mediterranean (3% of NaCl) and the Medium 2, contains saturated calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  which simulates the concrete pore solution with 3% of NaCl in the same conditions of temperature and relative humidity. The maximal value of the inhibitory efficiency has been valued respectively 80% and 75% in the two quoted surroundings. The influence of the concentration as well as the effect of the pH have been studied.

*MOTS-CLÉS :* Béton, efficacité, Inhibition, Perte de masse, Phosphate.

*KEYWORDS :* Concrete, Efficiency, Inhibition, Mass loss, Phosphate.

---

## 1. Introduction

L'alcalinité élevée du béton assure la protection chimique en recouvrant, selon le phénomène de passivation, les armatures d'un film extrêmement mince d'hydroxyde de fer. Mais, en présence d'eau et d'oxygène, ce film est détruit par différents agents tels que les chlorures, le dioxyde de carbone, etc. La corrosion donc engendre comme conséquences d'une part, la réduction des sections des armatures en acier et d'autre part la formation, sur ces mêmes armatures, de produits de corrosion expansifs. Ces derniers vont entraîner la fissuration du béton et accélérer par conséquent le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et des espèces corrosives.

Plusieurs méthodes sont utilisées afin d'atténuer l'effet de corrosion des armatures dans le béton, elles incluent la protection cathodique (Pedferri *et al.*, 1996), les revêtements et l'addition d'inhibiteurs (Ormellese *et al.*, 2005) au béton frais comme adjuvants ou par imprégnation superficielle sur béton durci (Batis *et al.*, 2001). Les inhibiteurs de corrosion ont démontré une efficacité remarquable dans l'industrie pétrolière, les canalisations souterraines (Boummersbach, 2005), aires de stockage, chambres de refroidissement, etc.

Les nitrites de calcium s'avèrent les premiers inhibiteurs utilisés dans le béton comme adjuvants (Soylev *et al.*, 2008), ayant présenté des résultats très intéressants du point de vue de la diminution du taux de corrosion des armatures en acier ; bien que leur effet de toxicité a amené plusieurs chercheurs à proposer d'autres inhibiteurs qui ne présentent pas d'effets négatifs vis-à-vis de l'environnement (Gaidis, 2007). L'utilisation des monofluorophosphates - reconnus non toxiques - en tant qu'agents de post-traitement des surfaces métalliques a donné des résultats prometteurs [6, 7]. Ils ont en effet démontré, une efficacité remarquable dans la prévention de l'induction de la corrosion dans le béton en présence de chlorures.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche qui préconise l'étude de l'effet inhibiteur d'un produit non toxique à base de phosphate.

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des aciers, les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse (Apostolopoulos *et al.*, 2006) sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé. Nous avons donc testé l'effet de l'inhibition du phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) dans deux milieux différents : le milieu 1, simule le milieu marin de la méditerranée (3% de NaCl) (Gedvillo *et al.*, 2006) et le milieu 2, milieu d'hydroxyde de calcium saturé  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  simule la solution des pores du béton (Duprat *et al.*, 1983) contaminés par les chlorures.

Dans le souci de s'assurer de la fiabilité des mesures réalisées, il a été préconisé de faire des essais préliminaires avec un taux de répétitivité jusqu'à six fois. Les résultats ont montré que la procédure arrêtée est tout à fait reproductible, les *écart-type calculés* sont de l'ordre de 0,02.

## 2. Méthode et mesures

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important ; la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C.

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

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

Où,  $\Delta M (M_1 - M_2)$  représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps  $t$  égal à 24h.  $S$ , est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

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

$$P (\%) = ((V - V_{\text{inhib}}) / V) \times 100 \quad [2]$$

$V$  et  $V_{\text{inhib}}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

## 3. Conditions expérimentales

### 3.1. Milieux d'étude

Nous avons testé l'effet de l'inhibition du phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) dans deux milieux différents :

- le milieu 1 : eau distillée + NaCl à 3%
- le milieu 2 : eau distillée + NaCl à 3% +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à Saturation.

### 3.2. Choix du matériau

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, nous avons effectué des essais sur un acier usiné préalablement sous forme de pièces circulaires de  $\text{Ø } 27 \pm 2$  mm et d'épaisseur  $2 \pm 0.2$ mm dont la composition est consignée sur le tableau 1. Ces pièces sont soumises à un polissage à l'aide d'une polisseuse Mecapol P230 à vitesse 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être utilisées pour les tests de perte de masse (Benali *et al.*, 2007).

**Tableau 1.** Composition de l'acier testé

<i>Eléments chimiques</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>
<i>Composition (%)</i>	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0.05	0.01
<i>Eléments chimiques (%)</i>	<i>Ni</i>	<i>AL</i>	<i>Cu</i>	<i>V</i>	<i>Su</i>	<i>Fe</i>	
<i>Composition (%)</i>	0.114	0.00363	0.29	0.0685	0.0177	97,65	

### 3.3. Matériel Nécessaire

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte :

- une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule),
- un pH mètre qui sert à indiquer le pH et la température de la solution testée à  $t_{\text{initiale}}$  et  $t$  après 24 h,
- un Thermostat de marque Haier permet de maintenir l'électrolyte à température constante  $T = 25 \pm 0.2^\circ \text{C}$ , où on introduit 18 bécchers de 100 ml ;

Le volume de l'électrolyte est de 50 ml dans chaque test. Deux concentrations sont étudiées.

Le nombre d'essais du programme expérimental réalisé, est comme suit :

- 12 essais sans inhibiteurs pour voir la répétitivité des résultats,
- 07 concentrations pour chaque inhibiteur (voir plus si nécessaire),
- 03 essais pour chaque concentration dans un même milieu.

### 4. Procédure expérimentale

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de la masse initiale (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce), on procède à la pesée soit  $M_1$ ; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations destinées des inhibiteurs. Le pH des solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite rincée en position inclinée dans le béccher qui contient 50 ml de la solution à traiter, et on ferme le béccher hermétiquement. Les bécchers sont ainsi introduits dans le bain thermostaté à  $T = 25^\circ \text{C}$  (Voir Fig. 1).

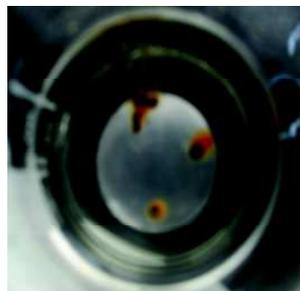
Après 24h, on verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétri numérotées, ensuite on retire les bécchers du thermostat (voir Fig. 2), on rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone sans oublier de mesurer le pH de la solution, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on procède à la pesée de la pièce, soit  $M_2$ .



**Fig. 1.** Bêchers immergés dans le thermostat



**Fig. 2.** Etat des solutions après 24h



**Fig. 3.** Etat de la pièce après 24h

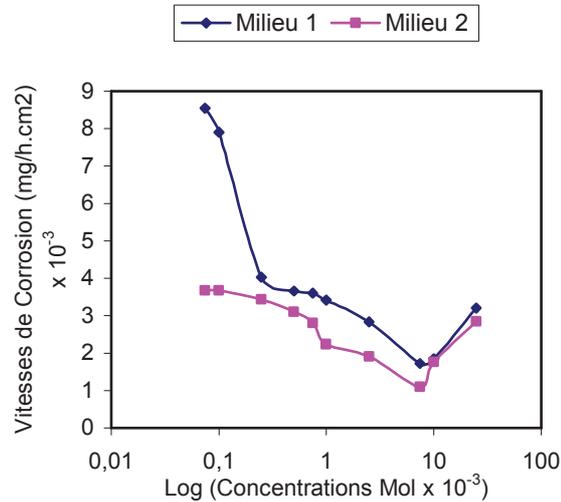
## 5. Résultats et Discussions

### 5.1 Vitesses de Corrosion

L'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur est illustrée pour chaque milieu dans le tableau 2.

<i>Conc. inhib.</i> <i>(Mol/l)</i>	<i>Milieu 1</i>		<i>Milieu 2</i>	
	$V_{c\ moy} \cdot 10^{-3}$ <i>(mg/h.cm<sup>2</sup>)</i>	<i>P (%)</i>	$V_{c\ moy} \cdot 10^{-3}$ <i>(mg/h.cm<sup>2</sup>)</i>	<i>P (%)</i>
0	8,67	/	4,44	/
$7,5 \cdot 10^{-5}$	8,55	1,44	3,68	17,00
$1 \cdot 10^{-4}$	7,91	8,82	3,67	17,12
$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,03	53,54	3,43	22,64
$5 \cdot 10^{-4}$	3,66	57,81	3,11	29,84
$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,60	58,50	2,81	36,49
$1 \cdot 10^{-3}$	3,42	60,55	2,23	52,03
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,84	67,26	1,91	56,98
$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,72	<b>80,17</b>	1,10	<b>75,22</b>
$1 \cdot 10^{-2}$	1,85	79,48	1,76	60,36
$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,20	63,10	2,85	35,81

**Tableau 2.** Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur.



**Figure 4.** Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux.

La figure 4 montre que la vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction des concentrations du phosphate de sodium jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale qui est  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium a été évaluée respectivement à 80% et 75% pour le milieu 1 et le milieu 2.

Aussi, l'efficacité inhibitrice maximale du phosphate de sodium dans le milieu 2 est légèrement inférieure à celle déterminée dans le milieu 1. Dhouibi *et al.*, ont montré en 2007, qu'en milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorures, les phosphates empêchent la corrosion par piqûre lorsque leur teneur est égale à la concentration en chlorures. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu (pH = 11 à 12,6) et à la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphate ferrique insolubles et de  $Fe_2O_3$  (Bensoltane, 2005).

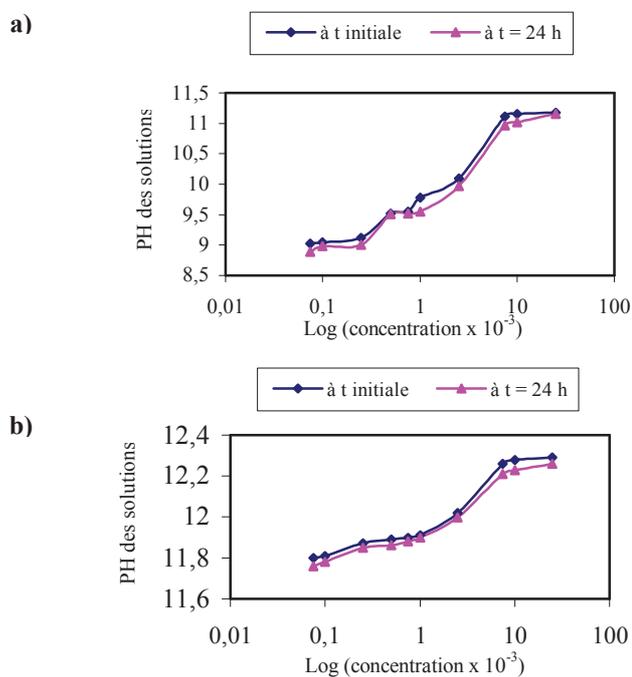
## 5.2 pH

L'évolution du pH des solutions traitées en fonction des concentrations du Phosphate de sodium est consignée pour chaque milieu dans le tableau 3.

Inhibition de la corrosion : évaluation gravimétrique

Conc. inhib. (Mol/l)	Milieu 1		Milieu 2	
	pH à t <sub>0</sub>	pH à t <sub>24h</sub>	pH à t <sub>0</sub>	pH à t <sub>24h</sub>
0	8,97	8,72	11,78	11,77
7,5.10 <sup>-5</sup>	9,02	8,75	11,8	11,77
1.10 <sup>-4</sup>	9,05	8,88	11,81	11,78
2,5.10 <sup>-4</sup>	9,12	9,00	11,87	11,85
5.10 <sup>-4</sup>	9,52	9,51	11,89	11,86
7,5.10 <sup>-4</sup>	9,55	9,52	11,9	11,88
1.10 <sup>-3</sup>	9,78	9,55	11,91	11,9
2,5.10 <sup>-3</sup>	10,09	9,97	12,02	12,00
7,5.10 <sup>-3</sup>	11,11	10,97	12,26	12,21
1.10 <sup>-2</sup>	11,15	11,02	12,28	12,23
2,5.10 <sup>-2</sup>	11,17	11,15	12,29	12,26

**Tableau 3.** Evolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de sodium dans les deux milieux d'étude.



**Figure 5.** Evolution du pH en fonction des concentrations du Phosphate de Sodium a) pour le milieu 1, b) pour le milieu 2.

Le pH des solutions traitées a été pris directement à  $t$  initiale et à  $t$  24h après l'étalonnage de l'appareil. Les plages de variation du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,75 et 11,17 tandis que dans le milieu 2, le pH varie entre 11,77 à 12,29 (voir figure 5). L'initiation de la corrosion débute lors de la destruction du film passif protégeant l'acier contre la corrosion ; ainsi les ions chlorés attaquent la surface du métal rapidement, ce qui engendre la présence de plusieurs points de corrosion (corrosion par piqûre), visibles -à la fin des essais- sur la surface des pièces exposées au milieu 1 en l'absence d'inhibiteur (voir figure 3).

La cinétique de la corrosion, d'après la figure 4, influe sur le pH des solutions. On distingue dans les deux milieux étudiés que le pH à 24h diminue légèrement par rapport au pH à  $t$  initiale, ceci suite à la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale. De plus, on remarque un changement du pH à  $C_0$  (sans inhibiteur) et  $C$  ( $2,5 \times 10^{-3}$ ) qui est du essentiellement à la nature basique du Phosphate de Sodium. En effet, l'action de l'ion de phosphate  $PO_4^{-3}$  sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (Duprat *et al.*, 1983). L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinité du milieu (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer (Bensoltane, 2005).

## 5. Conclusion

L'étude entreprise pour mesurer l'efficacité du Phosphate de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier plongé dans deux milieux différents, l'un corrosif et l'autre alcalin a permis de retenir les enseignements suivants :

- Le phosphate de sodium a marqué une bonne efficacité inhibitrice, cette conclusion a été signalée avant même d'entamer le calcul des vitesses de corrosion et ceci est lié à l'état des solutions après 24h d'immersion (pour une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ). La vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale qui est la concentration optimale.
- L'effet inhibiteur de l'ion  $PO_4^{-3}$  a été révélé dans les deux milieux testés. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint la valeur de 80% à une concentration de  $7,5 \times 10^{-3}$  en addition du phosphate de sodium; tandis que dans le milieu 2, cette valeur est de 75%, à la même concentration.
- Le pH des solutions traitées a été pris directement à  $t$  initial et à  $t$  24h après l'étalonnage de l'appareil, les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans

l'intervalle de 8,45 à 11,17 ; dans le milieu 2, le taux du pH varie entre 11,76 jusqu'à 12,29. L'effet inhibiteur est partiellement du à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer.

- Cette étude a mis en évidence que l'ion  $\text{PO}_4^{-3}$  joue un rôle important dans le processus global de l'inhibition. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion de l'acier dans des milieux neutres et des milieux simulant les pores du béton contaminé par les chlorures.
- Les mesures de perte de masse sont la première étape de l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un produit puisqu'elle nous donne une première indication sur la fiabilité de l'inhibiteur dans la solution électrolytique. Cependant, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires, afin de mieux illustrer le mécanisme de l'inhibition et définir ainsi les différents paramètres de corrosion.

### Remerciements

Nos remerciements vont au projet de coopération Franco-Algérien Tassili (10MDU811) dont le financement nous a permis de réaliser ce travail de recherche.

### 6. Bibliographie

- Apostolopoulos C A., Michalopoulos D., "Effect of corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel", *Journal of materials engineering and performance*, vol. 15, N°6, 2006, pp. 742-748.
- Batis A., Routoulas A., Rakanta E., "Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar", *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, N° 1, 2001, pp. 109-115
- Benali O., Larabi L., Traisme M., Gengembre L., Harek Y., "Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M  $\text{HClO}_4$ " *Applied surface science*, vol. 253, N° 14, 2007, pp. 6130-6139.
- Bensoltane S., Etude électrochimique d'acier de gazoduc API-5L X60 dans le milieu environnant et leur protection par polyphosphates, *Thèse de Magister en Génie Mécanique*, Université d'Oran, Algérie, 2005.
- Boummersbach P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, *Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse, France, 2005.

XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011

Dhouibi L., Etteyeb N., Takenouti, Alonso M.C. and Triki E., "Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>", *Electrochimica Acta*, vol. 52, N°27, 2007, pp. 7506-7512.

Duprat M., Bonnel A., Dabosi F., « Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3% », *Journal of applied electrochemistry*, vol. 13, N° 3, 1983, pp. 317-323.

Gaidis J.M., "Chemistry of corrosion inhibitors", *Cement & Concrete Composites*, vol. 26, N° 3, 2004, p. 181-189

Gedvillo I.A., Zhmakina A.S., "Comparative Tests of Corrosion Reinforcement Inhibitors in Reinforced-Concrete Specimens Based on Electrochemical Measurements", *Protection of metals*, vol. 43, N° 7, 2006, pp. 662-666.

Ormellese B., Berra M., Bolzonib F., Pastore T., "Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures", *Cement and concrete research*, vol. 36, N° 3, 2006, pp. 536-547.

Pedefferri P., "Cathodic protection and cathodic prevention", *Construction and Building Materials*, vol. 10, N° 05, 1996, pp. 391-402.

Soylev T.A., Richardson M.G., "Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, vol. 22, N°4, 2008, pp. 609-622.