



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Spectrochimie et méthodes d'analyse

Par :

MERAH Salah

Sur le thème

**Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion
des aciers dans le béton et les milieux agressifs aqueux**

Soutenue publiquement le .././2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr LARABI Lahcen	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENALI Omar	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr OUCI H.Boumediene	M.C.A	Université de Saïda	Examineur
Mr HAREK Yahia	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Dédicace

*A la mémoire de mon Père **Okacha** et de ma petite sœur **Soumia** disparu trop tôt.*

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour eux. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils et d'un frère qui a toujours prié pour le salut de leurs âmes.

Ma très chère mère, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon bien être.

A ma femme, et mes enfants : Radjaa, Okacha et Rym.
A tous qui me son chers son exception.

REMERCIEMENTS

Ma première pensée va au directeur de ma thèse **Mr. L. LARABI** professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail, malgré l'hésitation au premier lieu d'inscription. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible. J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa grande patience envers mes aptitudes des fois inexplicables et pour la disponibilité dans la mesure qu'il pouvait.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Mr. B. TABTI**, Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je suis très honoré que **Mr. O. BENALI** professeur à l'université Dr Tahar MOULAY de SAÏDA ainsi que **Mr. OUCI H. Boumediene** maître de conférences (A) à l'université Dr Tahar MOULAY de SAÏDA aient accepté de participer au jury et d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très grande gratitude.

Un remerciement très particulier au **Mr. Y. HAREK** Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen et directeur du laboratoire chimie analytique et d'électrochimie où ce travail a été réalisé. Je le remercie pour sa disponibilité et pour tous les conseils et les astuces qui m'ont confié pour la réalisation de ce travail et d'avoir accepté de faire parti du jury.

Un grand merci à **Mr. O. ABDERRAHIM** Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen et à **Mr. A. REGUIG** docteur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen pour l'aide qu'ils m'ont offert à la réalisation de ce travail.

Je remercie également le professeur **Mr. A. BENAMAR** directeur du laboratoire de physique fondamental (FUNDAPL) de l'université SAAD dahlab de Blida pour les observations par MEB et les analyses EDX gratuits ainsi que tous les membres de son laboratoire.

Un merci aussi à tous mes collègues et mes amis de laboratoire qui se reconnaîtront ici, je leur exprime également ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de réussite.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenue et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail. Je pense particulièrement à ma femme Nadia. Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études, j'aimerais bien que tu trouve dans ce travail l'expression de mes sentiments de reconnaissance les plus sincères car grâce à ton aide et à ta patience avec moi que ce travail a pu voir le jour.

Sommaire

Introduction	1
CHAPITRE I SECTION I	3
Généralités sur la corrosion	
CHAPITRE I SECTION II	
Généralités sur les Inhibiteurs de corrosion - Principes, mécanismes et Applications	9
1. Introduction	9
2. Mécanismes d'actions des inhibiteurs	9
3. Classifications d'inhibiteurs	10
3.1. Inhibiteurs inorganiques	11
3.1.1. Inhibiteurs anodiques	11
3.1.2. Inhibiteurs cathodiques	12
3.1.3. Inhibiteur organique	14
4. Considérations pour l'emploi des inhibiteurs	16
5. Application industrielle	16
6. Techniques d'analyse des inhibiteurs	17
CHAPITRE I SECTION III	
Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton	18
1. Chimie du béton et microstructure	19
1.1 Chimie du ciment Portland	19
1.2 Chimie de réaction d'hydratation	21
1.3 Développement de la microstructure en béton	22
1.4 Chimie des solutions dans les pores	24
1.5 Les ions chlorures dans le béton	25
1.6 Adjuvants dans le béton	29
2. L'acier d'armature	30
3. Milieux simulant le béton	30
4. Mécanisme de corrosion des armatures	31
4.1 Aspects générale	31
4.2 Initiation et propagation de la corrosion	32

4.3 Phase d'initiation	32
4.4 Phase de propagation	33
4.5 Conséquences	34
5. Facteurs influant sur la corrosion des armatures	36
5.1 Température	37
5.2 Humidité relative	38
5.3 Effet de l'enrobage	39
5.4 Influence de la teneur en chlorure	39
5.5 Influence de la carbonatation	42
5.6 Influence d'autres agents agressifs	43
6. Inhibiteurs de corrosion pour béton armé	43
6.1 Effet des inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes dans le béton	44
6.2 Effet des inhibiteurs organiques dans le béton : inhibiteurs de corrosion mélangés et inhibiteurs de corrosion en migration (ICM)	46
7. Inhibition de la corrosion par les phosphates (effet sur la nature du film)	50
Références	52

CHAPITRE II

Méthodes d'études expérimentales

Introduction	69
1. La gravimétrie	69
2. Méthodes d'analyses électrochimiques	69
2.1 Suivi du potentiel libre en fonction du temps	69
2.2. Tracés des courbes de polarisation	72
2.2.1 L'équation de Tafel	72
2.2.1 L'équation de Stern-Geary	74
2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	75
2.3.1. Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire	76
2.3.2. Système de corrosion pratique	78
2.3.3. L'ambiguïté dans l'interprétation de la SIE	80
3. Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB/EDX)	81
Références	83

CHAPITRE III

Etude de l'effet l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique 88

1. Introduction	88
2. Conditions expérimentales	89
3. Résultats et discussion	93
3.1. Mesures Perte de masse (gravimétrie)	93
3.2. Courbes de polarisation	95
3.3. Isotherme d'adsorption	97
3.4. effet de la température	101
3.5. Examen de surface par SEM / EDX	105
4. Conclusion	108
Références	109

CHAPITRE IV

Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitiel du béton sain et contaminé par des chlorures. 116

1. Introduction	116
2. Conditions expérimentales	118
2.1 Matériaux et échantillonnages	118
2.2 Solutions électrolytiques	119
2.3 Techniques utilisées	120
2.3.1 Mesures électrochimiques	120
2.3.2. Caractérisation de surfaces	121
4. Résultats et discussion	122
4.1. L'action des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier d'armature dans la Solution S1	122
4.1.1. suivi du Potentiel libre et résistance de polarisation linéaire	122
4.1.2. Impédance électrochimique	124
4.2. L'action des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier d'armature dans la Solution S2	129
4.2.1. suivi du Potentiel libre et résistance de polarisation linéaire	129
4.2.2. Impédance électrochimique	131
4.2.3. Test de polarisation potentiodynamique pour la corrosion par piqûres	135

4.2.4. Valeurs de pH des solutions de simulation dans la solution S2	136
4.2.5 Caractérisation de l'état de surface	138
5. Discussion des résultats	140
Conclusion	144
Références	146
Conclusion générale et perspectives	153

Liste des figures

CHAPITRE I SECTION I

Figure 1. Représentation de la corrosion électrochimique.	4
Figure 2. Corrosion uniforme.	4
Figure 3. Corrosion par piqûres.	5
Figure 4. Corrosion par érosion.	5
Figure 5. Fissuration par corrosion sous contrainte.	6
Figure 6. Corrosion galvanique	6
Figure 7. Corrosion par cavitation.	7
Figure 8. Corrosion par fragilisation à l'hydrogène et formation de cloques.	7

CHAPITRE I SECTION II

Figure 9. Classification des inhibiteurs	10
Figure10. Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution corrosif (a) avec inhibiteur (b) sans inhibiteur	11
Figure11. Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action.	12
Figure12. Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution corrosif d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b)	13
Figure13. L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.	13
Figure14. Diagramme de polarisation potentiostatique théorique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) sans inhibiteur (b).	14
Figure15. Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique: action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Lorsque le Inh représente les molécules inhibitrices	15

CHAPITRE I SECTION III

Figure16. Photographie au MEB d'une pâte de ciment Portland hydratée, grossissement initial 600x. Les grains brillants sont des particules de ciment non hydratées. Les gris moyens sont un produit d'hydratation qui prend sa source à la surface des grains de ciment (A) et se décompose en une masse de sol poreuse (B)	23
--	----

Figure 17. Périodes d'initiation et de propagation de la corrosion dans une structure en béton armé modèle de Tuuti	32
Figure 18. Conséquences structurelles de la corrosion dans les structures en béton	35
Figure 19. Exemples de conséquences de la corrosion de l'acier dans le béton: a) fissuration de la colonne et de la traverse; b) effritement et délamination de la couche de béton; c) réduction de la section transversale de la barre d'armature due à la corrosion par piqûre; d) rupture fragile des câbles de précontrainte due à la	36
Figure 20. Type de produits de corrosion du fer dans un milieu à divers teneurs en chlorures(G : goetite (α -FeOOH) ; L : lépidocrocite (γ -FeOOH) ; A :akaganéite (β -FeOOH) ;M :magnétite(Fe_3O_4)).	40
Figure 21. Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau en présence des chlorures	42
Figure 22. Diagramme de Pedeferri montrant le potentiel de piqûres de corrosion par rapport aux ions chlorure et à la gamme d'inhibiteurs de corrosion organiques	48

CHAPITRE II

Figure 1. Schéma de suivi du potentiel	70
Figure 2. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.	71
Figure 3. Circuit équivalent.	77
Figure 4. Diagramme de Nyquist pour un système de corrosion simple sous contrôle de transfert de charge.	77
Figure 5. Diagramme de Bode pour un système de corrosion simple sous contrôle de transfert de charge.	78
Figure 6. Diagramme de Nyquist pratique.	79
Figure 7. Méthode de la détermination de R_t et de R_p selon Lorenz et Mansfeld.	80
Figure 8. Diagramme schématique des composants majeurs du MEB	82

CHAPITRE III

Figure 1. Similitude entre les acides aminés et les acides aminophosphoniques	88
Schéma 1: Synthèse d'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique à partir de Lupasol P	90
Figure 2. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de PEIMPA à 30 ° C.	95
Figure 3. Isotherme d'adsorption de Langmuir de PEIMPA sur la surface de l'acier au carbone dans du HCl 1M à partir de mesures potentiodynamiques	100
Figure 4. Courbes de polarisation pour l'électrode en acier C38 dans du HCl 1M (a) et dans du HCl + 500ppm de PEIMPA (b) à différentes températures.	102
Figure 5. Tracés d'Arrhenius de $\log i_{corr}$ contre $1/T$ sans et avec 500 ppm de	104

PEIMPA.

Figure 6. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ vs. $1/T$ pour la dissolution de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de PEIMPA à 500 ppm. 104

Figure 7. Observation MEB de l'acier C38 immergé dans une solution de HCl 1M (a) et dans HCl+ 500 ppm PEIMPA(b) pendant 24 h. 106

CHAPITRE IV

Figure 1. Structure d'acide polyéthylèneiminéméthylène phosphonique 19

Figure 2. Schéma de la cellule électrochimique 121

Figure 3. Effet de l'ajout d'inhibiteurs sur l'évolution du potentiel de corrosion dans la solution simulée du béton (S1). 122

Figure 4. Evolution de R_p en fonction du temps des barres d'acier immergée dans la solution S1 avec et sans inhibiteurs. 123

Figure 5. Circuit électrique équivalent reproduisant les résultats présentés sur la Fig 5 (a et b) pour l'acier immergé dans la solution S1. 125

Figure 6. Circuit électrique équivalent reproduisant les résultats présentés sur la Figure 5 (c) pour l'acier immergé dans la solution S1. 126

Figure 7. Diagrammes EIS des barres d'acier immergées dans divers milieux: (a): S1, (b): S1 + PEIMPA, (c): S1 + SP, (d): S1 + MHP. 127

Figure 8. Evolution de R_t en fonction du temps des barres d'acier immergées dans la solution S1 avec et sans inhibiteurs. 128

Figure 9. Variation en fonction du temps du potentiel de l'acier de construction dans la solution S2 sans et avec addition d'inhibiteurs. 129

Figure 10. densité de courant de corrosion pour l'acier dans des solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant du Cl^- avec et sans inhibiteurs de corrosion pour un temps d'immersion jusqu'à 30 jours 130

Figure 11. Circuit équivalent utilisé pour l'ajustage des résultats expérimentaux d'impédance d'acier immergé dans la solution S2 sans et avec inhibiteurs. 131

Figure 12. Diagrammes EIS des barres d'acier immergées dans divers milieux: (a): S2, (b): S2 + PEIMPA, (c): S2 + SP, (d): S2 + MHP. 132

Figure 13. Courbes de polarisation potentiométrique de l'acier dans des solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant du Cl^- avec différents inhibiteurs de corrosion à 720 h. 135

Figure 14. Valeurs de pH des solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant du Cl^- avec et sans inhibiteurs de corrosion jusqu'à 30 jours d'immersion. 137

Figure 15. Micrographie MEB (a) et (b) son grossissement pour la surface de l'acier 139
après immersion dans S2 pendant 30 jours et l'analyse EDX correspondant.

Figure 16. Micrographie SEM pour la surface de l'acier après immersion dans S2+ 140
 $10^{-2}\%$ de PIEMPA pendant 30 jours et analyse EDX correspondante.

Liste des tableaux

Chapitre I Section III

Tableau 1 : Résumé de la notation du chimiste du ciment pour les principaux constituants chimiques du ciment Portland	20
Tableau 2 : Notation abrégée pour les phases principales du ciment Portland et du clinker	21

Chapitre III

Tableau 1 : Microanalyse élémentaire de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique.	90
Tableau 2 : Taux de corrosion et efficacité d'inhibition de PEIMPA à différentes concentrations dans HCl 1M.	94
Tableau 3 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de l'acier dans HCM 1M en présence du PEIMPA à différentes concentrations à 30°C.	96
Tableau 4 : Paramètres électrochimiques et les efficacités d'inhibition correspondantes pour la corrosion de C38 dans HCl 1M et 500 ppm PEIMPA à diverses températures.	103
Tableau 5 : L'énergie d'activation apparente E_a et l'enthalpie d'activation ΔH° de la dissolution de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de 500 ppm de PEIMPA.	105

Chapitre IV

Tableau 1 : Composition des solutions simulant le milieu de béton sain et contaminé avec les chlorures.	120
Tableau 2 : Paramètres obtenus en ajustant les données expérimentales d'impédance présentées à la Fig. 13 pour différent solutions.	135

CHAPITRE I

SECTION I

Généralités sur la corrosion

SECTION II

Généralité sur les inhibiteurs de corrosion : Principes, Mécanismes et Applications

SECTION III

Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

SECTION I

Généralités sur la corrosion

Le terme corrosion peut être défini comme l'interaction d'un métal avec l'environnement environnant, entraînant une détérioration lente, régulière et irréversible du métal, tant dans les propriétés physiques que chimiques.

La corrosion entraîne des pertes matérielles et économiques très importantes dues au remplacement partiel ou total de l'équipement et des structures, et à des arrêts d'usine.

La corrosion a non seulement des implications économiques, mais aussi sociales et celles-ci engagent la sécurité et la santé des personnes travaillant dans les industries ou vivant dans les villes voisines. L'industrie pétrolière est l'une des plus touchées par la corrosion en raison de la présence de nombreuses substances corrosives dans le pétrole brut, qui affectent les équipements et les pipelines, de l'extraction du pétrole brut au transport des produits finis.

Les facteurs pouvant causer la corrosion peuvent être identifiés comme: chimique, physique, électrochimiques et microbiologique

La corrosion physique est causée par l'impact, le stress ou l'épuisement du matériau. La corrosion chimique est causée par l'oxygène, le soufre, le fluor, le chlore ou d'autres gaz qui agissent directement sur le métal dans des conditions environnementales qui facilitent ce phénomène. La corrosion électrochimique est un processus spontané qui dénote l'existence de zones anodiques et cathodiques, et d'un électrolyte; un contact électrique entre les zones anodique et cathodique est également requis (Figure 1). La corrosion microbiologique est la détérioration d'un métal qui se produit directement ou indirectement à la suite de l'activité de micro-organismes tels que les bactéries et les algues. Ces microorganismes sont déposés sur le métal, créant une zone «vivante», utilisant l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et / ou le carbone de l'environnement pour leurs activités métaboliques, produisant des métabolites qui peuvent se déposer sur le métal favorisant la corrosion. L'activité biologique peut provoquer la corrosion dans une variété de milieux tels que l'eau naturelle, l'eau de mer, les produits pétroliers et les émulsions d'huile.

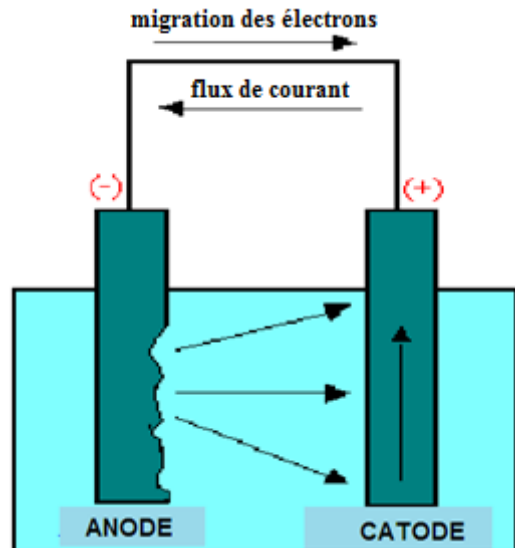


Figure 1. Représentation de la corrosion électrochimique.

Selon l'environnement auquel sont exposés les matériaux, il existe différentes formes de corrosion: uniforme ou générale, érosion, contrainte, cavitation, fragilisation par l'hydrogène. Savoir comment fonctionne la corrosion aide à comprendre le phénomène et à fournir des solutions possibles pour contrer le processus corrosif.

a. La corrosion uniforme ou générale est la plus commune, caractérisée par le fait que la corrosion se produit uniformément sur la surface du métal et a un taux de corrosion élevé; la perte de la surface métallique se produit à travers un site anodique, et l'apparence de la surface corrodée est relativement uniforme, mais manifeste une rugosité (figure 2) [1].

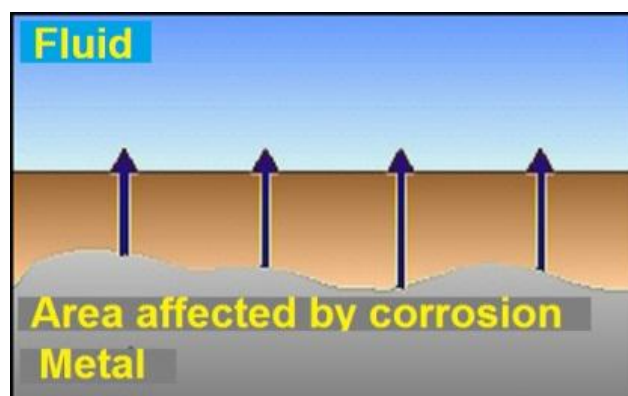


Figure 2. Corrosion uniforme.

b. Corrosion par piqûres: est une attaque localisée, où certaines parties de la surface du métal sont exemptes de corrosion, mais les petites zones localisées se corrodent rapidement; Cela se

CHAPITRE I Section I : Généralités sur la corrosion

produit lorsque des produits de corrosion solides ou des sels de neutralisation sont situés sur la surface du métal, provoquant des trous profonds, ce qui est connu sous le nom de piqûres (figure 3); ces zones sont les plus sensibles au processus de corrosion [2].

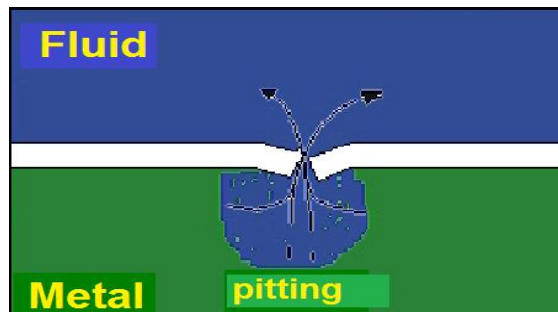


Figure 3. Corrosion par piqûres.

c. Corrosion par érosion: Ce type de corrosion provoque un amincissement uniforme de la surface métallique, associée à l'exposition d'un fluide à haute vitesse, ce qui provoque l'enlèvement du produit de corrosion de la surface métallique, entraînant l'exposition du métal nu, qui peut être de nouveau corrodé, provoquant une attaque accélérée (figure 4). Ce type de corrosion est encore exacerbé lorsque les fluides contiennent des particules solides plus dures que la surface métallique, qui frappe constamment le métal [3].

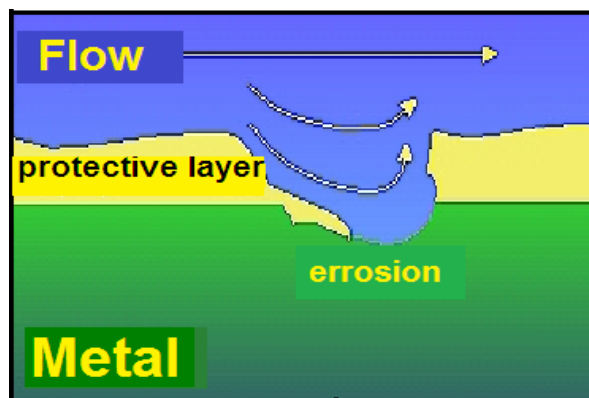


Figure 4. Corrosion par érosion.

d. Fissuration par corrosion sous contrainte: Ce type de corrosion favorise la formation d'une fracture dans la structure métallique due aux contraintes mécaniques et à un milieu chimiquement agressif (Figure 5) [4].

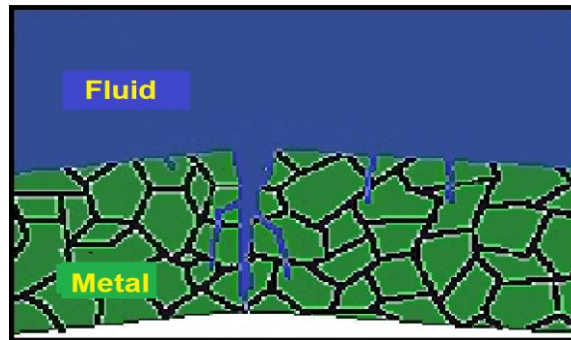


Figure 5. Fissuration par corrosion sous contrainte.

e. La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsqu'il existe une différence de potentiel entre des métaux dissemblables immergés dans une solution corrosive; la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre les métaux, où le métal le moins résistant est l'anode (métal actif), et le plus résistant est la cathode (métal noble). Cette attaque peut être extrêmement destructrice, accélérant considérablement la vitesse de corrosion du métal le plus réactif, mais le degré de gravité de la corrosion galvanique dépend non seulement de la différence de potentiel entre les deux métaux, mais aussi des rapports de surface impliqués (Figure 6) [5].

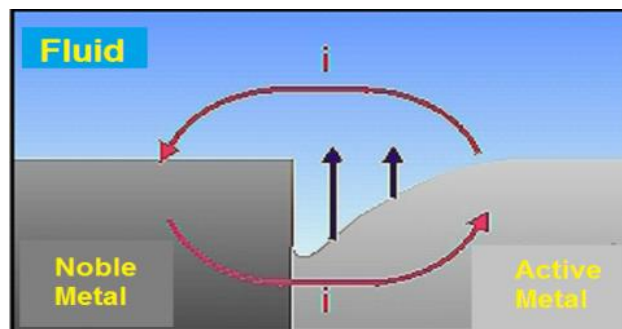


Figure 6. Corrosion galvanique

F. La corrosion par cavitation est une forme d'érosion causée par la formation et la rupture de bulles de vapeur dans le fluide près de la surface métallique, provoquant une séquence de piqûres sous la forme de petites fissures profondes (Figure 7) [6].

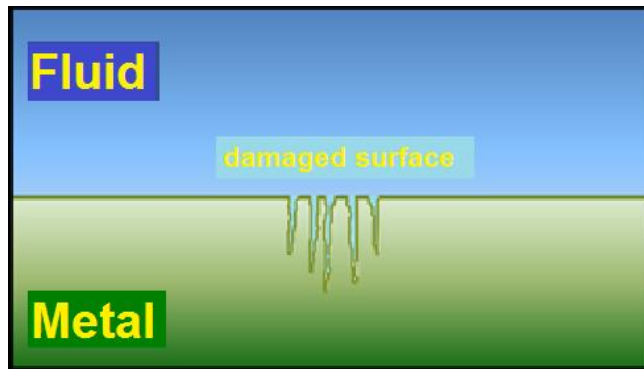


Figure 7. Corrosion par cavitation.

g. La corrosion par fragilisation par l'hydrogène et la formation de cloques sont associées aux atomes d'hydrogène qui sont produits sur la surface métallique dans un milieu aqueux; une réaction de réduction lorsque l'hydrogène atomique pénètre dans le métal a lieu; la présence de défauts permet l'interaction entre les atomes d'hydrogène et le métal, formant l'hydrogène moléculaire, qui est piégé par le métal, fournit une pression suffisante pour former des cloques, ce qui entraîne des microfissures, (figure 8). Ce type d'échec se produit principalement dans les milieux basique, où il existe des composés tels que les sulfures et / ou les cyanures. Ce processus de corrosion est également présent dans les usines ayant des processus d'affinage catalytique. [7]

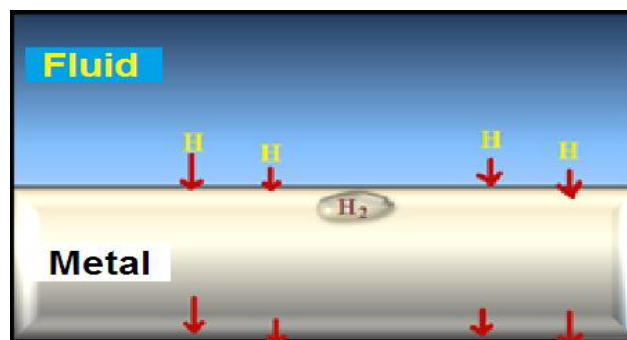


Figure 8. Corrosion par fragilisation à l'hydrogène et formation de cloques.

Dans ce type de processus de corrosion, certains atomes d'hydrogène se diffusent à travers l'acier et se conservent, où ils se recombinent les uns avec les autres, formant une très forte pression interne qui dépasse la résistance de l'acier, formant des cloques.

Dans la plupart des raffineries de pétrole, le métal réactif est le fer, qui est le principal composant de l'acier présent dans les pipelines et les équipements; l'électrolyte est de l'eau et l'agent corrosif ou oxydant est formé par des acides, des sels, des bases, de l'oxygène, etc. L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour réduire la corrosion dans les procédés

CHAPITRE I Section I : Généralités sur la corrosion

de raffinage du pétrole est l'application d'inhibiteurs de corrosion, qui sont spécifiques à chaque phase de procédé, milieu et type de corrosion [8].

Afin de contrôler certains des problèmes de corrosion [9], plusieurs mesures préventives sont prises:

a. La protection cathodique. C'est une méthode efficace pour contrôler la corrosion sur les structures enterrées ou immergées dans un électrolyte; selon le mode de fonctionnement, les anodes sont classées selon le courant imposé et comme des anodes sacrificiel.

b. Protection avec revêtement anticorrosif. Ceci est principalement utilisé pour former une barrière physique entre les environnements corrosifs pour protéger la structure. Il est utilisé principalement avec des éléments métalliques exposés à l'atmosphère.

c. Inhibiteurs de corrosion. Ce sont des substances ajoutées à de faibles concentrations (parties par million, ppm) à un environnement corrosif qui réduisent efficacement le taux de corrosion. Cette méthode a son application principale dans les intérieurs des canalisations, des navires et des équipements. C'est l'objet de la section suivante.

Un programme d'inhibition de la corrosion doit être surveillé en permanence pour s'assurer qu'il atteint la protection désirée.

SECTION II

Généralités sur les inhibiteurs de corrosion - principes, mécanismes et applications

1. Introduction

Les processus de corrosion sont responsables de nombreuses pertes principalement dans le domaine industriel. Il est clair que la meilleure façon de le combattre est la prévention.

Parmi les différentes méthodes pour éviter ou prévenir la destruction ou la dégradation de la surface métallique, l'emploi d'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes de protection contre la corrosion et l'un des plus utiles dans l'industrie. Cette méthode est mise en place à cause du faible coût de revient et la simplicité de mise sa en œuvre [10-13]

Des recherches importantes ont été menées avec des investissements des gouvernements à travers le monde principalement dans de grands domaines tels que le développement de la construction de nouveaux pipelines pour le gaz de schiste et la croissance dans les constructions en béton armé. L'objectif de ces recherches est d'utiliser des inhibiteurs dans l'eau et le béton pour la protection des métaux. [14].

Historiquement, les inhibiteurs avaient une grande acceptation dans les industries en raison d'excellentes propriétés anticorrosives. Cependant, beaucoup ont présenté un effet secondaire, endommageant l'environnement. Ainsi, la communauté scientifique a commencé à rechercher des inhibiteurs environnementaux amicaux, comme les inhibiteurs organiques. [15-22]

Ce chapitre présente une révision des applications d'inhibiteurs de corrosion principalement les nouvelles compositions respectueuses de l'environnement. Il décrit les mécanismes d'action des inhibiteurs, les principales caractéristiques, l'impact environnemental, l'analyse technique d'efficacité des inhibiteurs.

2. Mécanismes d'actions des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des substances ou des mélanges qui, à faible concentration et dans un environnement agressif, stoppent, préviennent ou réduisent la corrosion. [11]

Généralement, le mécanisme de l'inhibiteur est un ou plusieurs des trois qui sont cités ci-dessous:

- l'inhibiteur est chimiquement adsorbé (chimisorption) à la surface du métal et forme un film mince protecteur avec effet inhibiteur ou par combinaison entre les ions inhibiteurs et la surface métallique;
- l'inhibiteur entraîne une formation d'un film de protection d'oxyde du métal de base;
- l'inhibiteur réagit avec un composant corrosif potentiel présent dans les milieux aqueux et le produit est un complexe insoluble dans le milieu agressif. [13,23-24]

3. Classification d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels et peuvent être classés par:

- la nature chimique comme organique ou inorganique;
- le mécanisme d'action en tant que mélange anodique, cathodique ou anodique-cathodique et par action d'adsorption, ou;
- comme oxydants ou non oxydants. [13]

En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Les inhibiteurs organiques ont à la fois des actions, cathodique et anodique et protègent contre la corrosion par une adsorption de film.

Ce chapitre est subdivisé en fonction de la classification des inhibiteurs présentés sur la figure suivante.

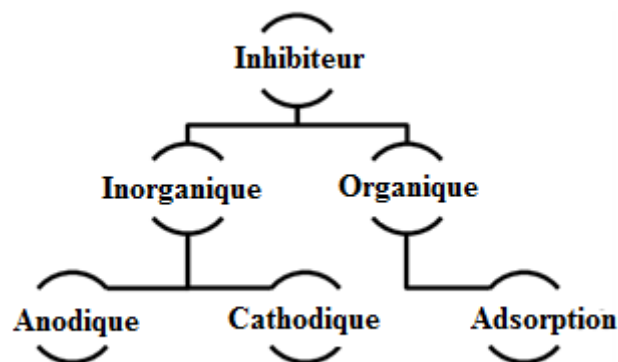


Figure 9. Classification des inhibiteurs

3.1. Inhibiteurs inorganiques

3.1.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (aussi appelés inhibiteurs de passivation) agissent par une réaction anodique réductrice, c'est-à-dire bloquent la réaction anodique et soutiennent la réaction naturelle de la surface du métal de passivation, en raison de la formation d'un film adsorbé sur le métal. En général, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion, initialement formé, résultant en un film cohésif et insoluble sur la surface métallique. [13,25]

La figure 10 montre un diagramme de polarisation potentiostatique d'une solution avec un inhibiteur de comportement anodique.

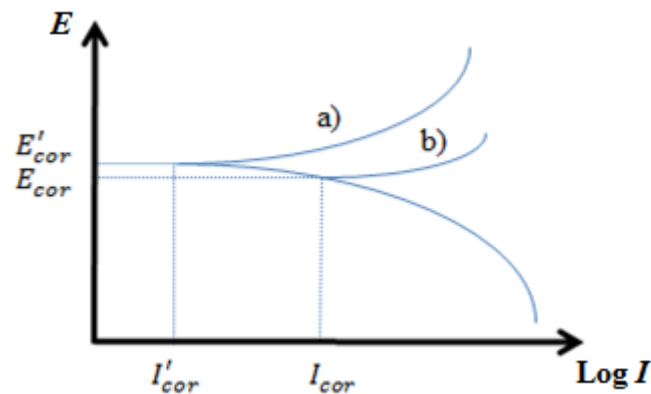


Figure 10. Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution corrosif (a) avec inhibiteur (b) sans inhibiteur

La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal est déplacé vers des valeurs plus positives. De même, la valeur du courant dans la courbure diminue avec la présence de l'inhibiteur. Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Me^{n+} produits sur l'anode en formant généralement des hydroxydes insolubles qui se déposent sur la surface du métal sous la forme d'un film insoluble et imperméable aux ions métalliques. De l'hydrolyse des inhibiteurs, on obtient des ions OH^- [13]. La figure 11 illustre le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique de corrosion.

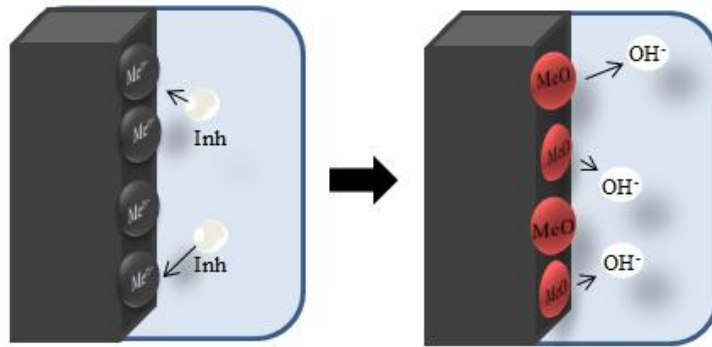


Figure 11. Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action.

Lorsque les concentrations d'inhibiteur deviennent suffisamment élevées, la densité de courant au potentiel de passivation primaire devient supérieure à la densité de courant anodique critique, c'est-à-dire qu'elle déplace le potentiel pour un sens noble et, par conséquent, le métal est passivé [26,27].

Pour l'effet des inhibiteurs anodiques, il est très important que les concentrations d'inhibiteur soient suffisamment élevées dans la solution. La quantité inappropriée des inhibiteurs affecte la formation du film protecteur, car elle ne couvrira pas complètement le métal, laissant les sites du métal exposés, provoquant ainsi une corrosion localisée. [13,] [26-27].

En général, les concentrations inférieures à la valeur critique peut provoquer des piqûres, ou peut accélérer la corrosion, comme la corrosion généralisée, en raison de la panne complète de la passivité. [26]

Certains exemples d'inhibiteurs inorganiques anodiques sont les nitrates, les molybdates, les chromates de sodium, les phosphates, les hydroxydes et les silicates.

3.1.2. Inhibiteurs cathodiques

Pendant le processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodiques empêchent l'apparition de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur des sites cathodiques, déposant sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion des espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, il y'a augmentation de l'impédance de la surface et restriction de diffusion des espèces

réductibles, c'est-à-dire la diffusion de l'oxygène et les électrons conducteurs dans ces zones. Ces inhibiteurs provoquent une forte inhibition cathodique. [13,25,28]

La figure 12 montre un exemple d'une courbe de polarisation du métal dans la solution corrosif avec un inhibiteur cathodique. Lorsque la réaction cathodique est affectée, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus négatives.

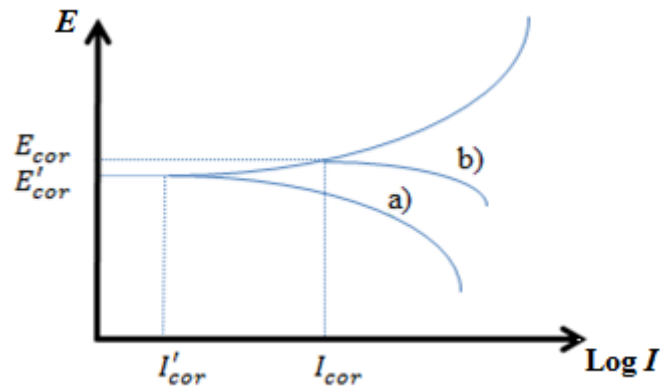


Figure 12. Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution corrosif d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b)

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le recouvrant. Ainsi, restreint le contact métallique avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant l'apparition de la réaction de corrosion. De ce fait, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, il est donc beaucoup plus sûrs que l'inhibiteur anodique. La figure 13 montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de la corrosion. [13]

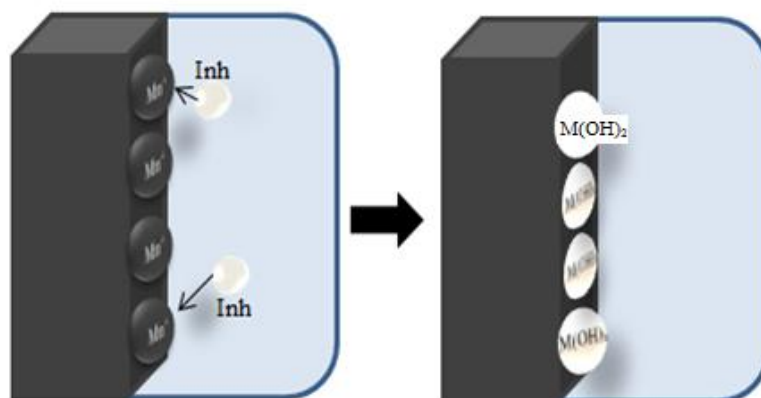


Figure 13. L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.

Certains exemples d'inhibiteurs inorganiques cathodiques sont les ions du magnésium, du zinc et du nickel qui réagissent avec l'hydroxyle (OH^-) de l'eau formant des hydroxydes insolubles comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui sont déposés sur le site cathodique de la surface métallique, le protégeant. [13] On peut également citer les polyphosphates, les phosphonates, les tanins, les lignines [24] et les sels de calcium comme exemples présentant le même mécanisme réactionnel.

Il est à vu dans les eaux dures, une sorte de ce mécanisme d'inhibition, en raison de l'effet du bicarbonate de magnésium ou de calcium dessus. Lorsque de l'eau dure temporaire s'écoule sur le métal, elle peut aider à la nucléation des carbonates, en permettant les réactions proches de l'équilibre et en formant des précipitations sur la surface du métal. Ces précipitations, comme un CaCO_3 , couvrent la zone cathodique, et protègent le métal. Donc, ces inhibiteurs cathodiques ne dépendent que de la chimie de l'eau, et pas de la composition du métal, à cause de cela, ils sont applicables à tous les métaux. [13,26]

A titre d'exemple, on peut citer les oxydes et sels d'antimoine, d'arsenic et de bismuth qui sont déposés sur la région cathodique en solutions acides. Ces inhibiteurs cathodiques minimisent la libération d'ions hydrogène en raison d'un phénomène qui peut rendre la décharge de l'hydrogène difficile, appelée surtension.

3.1.3. Inhibiteurs organiques

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs, parfois, agissent comme cathodiques, anodiques ou mixtes, en tant qu'inhibiteurs cathodiques et anodiques, mais agissent en règle générale par un processus d'adsorption de surface, appelé filmogène. Naturellement, l'apparition de molécules présentant une forte affinité pour les composés de surfaces métalliques présentant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque environnemental. [29] Ces inhibiteurs accumulent un film protecteur hydrophobe adsorbé sur la surface du métal, ce qui fournit une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu entourant le métal. [13]

Sur la figure 14, qui montre une courbe de polarisation potentiostatique théorique, on peut voir que l'effet de la solution contenant un inhibiteur organique sur le métal présente un comportement anodique et cathodique. Après l'addition de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion reste le même, mais le courant diminue d' I_{CORR} à I'_{CORR} , ($I'_{\text{CORR}} < I_{\text{CORR}}$).

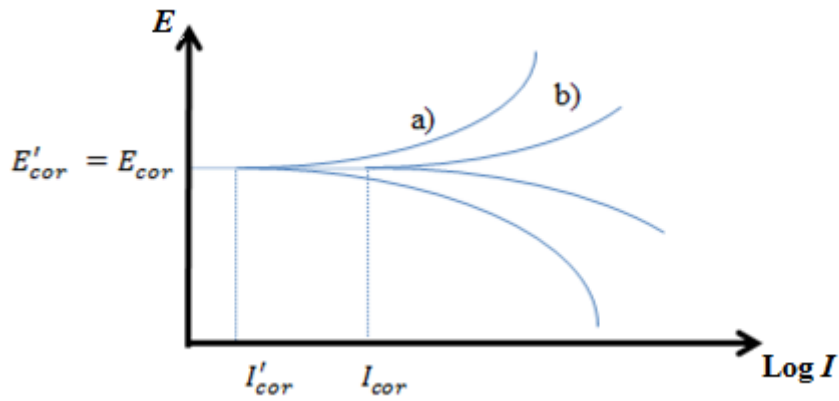


Figure 14. Diagramme de polarisation potentiostatique théorique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) sans inhibiteur (b).

La figure 15 montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs organiques, lorsqu'ils sont adsorbés à la surface du métal et forment des films protecteurs sur elle.

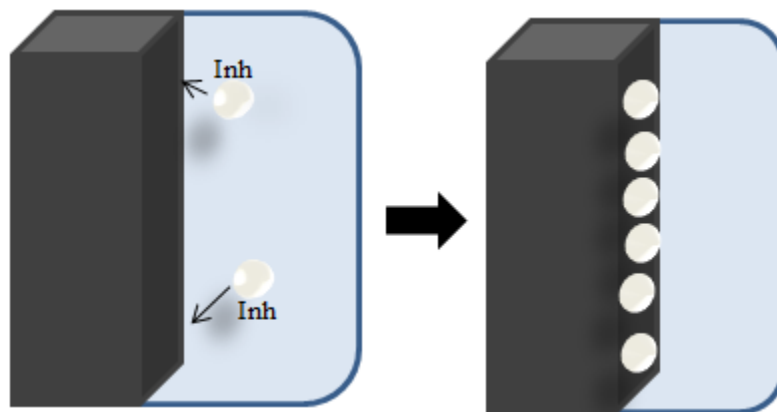


Figure 15. Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique: action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Lorsque le Inh représente les molécules inhibitrices

L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend de:

- sa structure chimique, comme la taille de la molécule organique;
- l'aromaticité et / ou les liaisons conjuguées, de plus la longueur de la chaîne carbonée;
- type et nombre d'atomes ou de groupes de liaison dans la molécule (soit π ou σ);

- la nature et la charge de la surface métallique et du mode d'adsorption (adsorption chimique, et physique).
- la capacité d'une couche à devenir compacte ou réticulée,
- la capacité de former un complexe avec l'atome métallique sous forme de solide à l'intérieur du réseau métallique;
- type de la solution d'électrolyte. [30]

L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion organiques est liée à la présence de groupes fonctionnels polaires tels que S, O, N, P dans la molécule, des composés hétérocycliques et des électrons π . La fonction polaire est habituellement considérée comme le centre de réaction pour l'établissement du processus d'adsorption. [13,29]

L'inhibiteur d'acide organique qui contient de l'oxygène, de l'azote et / ou du soufre est adsorbé sur la surface métallique bloquant les sites de corrosion active. Bien que les inhibiteurs organiques les plus efficaces soient des composés qui ont des liaisons π , ils présentent des caractéristiques biologiques toxiques et nocives pour l'environnement. [30]

Quelques exemples sont les amines, l'urée, le mercaptobenzothiazole (MBT), le benzotriazole et le toliotriazol, les aldéhydes, les composés azotés hétérocycliques, les composés soufrés et les composés acétyléniques ainsi que l'acide ascorbique, l'acide succinique, la tryptamine, la caféine et des extraits de substances naturelles. [13,24,29]. Il y a encore des inhibiteurs qui agissent en phase vapeur (inhibiteur de corrosion volatile). Quelques exemples sont: le benzoate de dicycloexilamônio, le nitrite ou le benzoate de diisopropylammonium, le benzoate ou le carbonate d'éthanolamine ainsi que la combinaison d'urée et de nitrite de sodium. [13,25].

4. Considérations pour l'emploi des inhibiteurs

Pour tous les types d'inhibiteurs, il faut tenir compte de certains facteurs environnementaux tels que les métaux, le pH, la composition, les impuretés, l'agitation, la température, la géométrie du système, la concentration d'inhibiteur et le mélange d'un ou plusieurs inhibiteurs peut changer le mécanisme anti-corrosif. [13, 24,30-31].

Pour que l'emploi des inhibiteurs soit satisfaisant, certains facteurs doivent être considérés comme : la cause réelle de la corrosion, le coût X de bénéfice et les interactions possibles de

l'inhibiteur avec l'environnement, tels que l'influence d'un catalyseur, dépôt ou contamination. Ces aspects fondamentaux doivent être analysés pour obtenir un résultat satisfaisant de l'utilisation de l'inhibiteur.

5. Application industrielle

Parmi les différents domaines d'application citons :

* Décapage à l'acide: Prévenir l'attaque dans le métal en raison de la solution d'acide dans laquelle le métal est nettoyé et également empêché l'évolution ultérieure de l'hydrogène. Ces inhibiteurs doivent être solubles ou dispersés dans la solution. Exemples: thiourée et amine et ses dérivés, l'alcool propargylique.[13]

* Industrie pétrolière: les carbonates de sodium ou les complexes d'amines organiques sont utilisés pour réduire l'effet corrosif du CO₂, H₂S et des acides organiques, permettant l'utilisation de matériaux moins chers et moins résistants à la corrosion dans les puits d'extraction de pétrole brut. Des huiles sulfonées, le nitrite de sodium sont employés dans tuyaux et les citernes pour le transport et le stockage d'essence et du kérosène. Les puits de pétrole utilise des amines grasses, des acides gras, des imidazolines et des sels d'ammonium quaternaire. La corrosion du tuyau interne se produit dans le transport de gaz humide en raison de la condensation de l'eau contenant des gaz corrosifs dissous. La corrosion est causée par la dissolution des gaz corrosifs, tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène, ainsi que la condensation des vapeurs acides [33]

* Circuit de distribution d'eau: on utilise des inhibiteurs de corrosion en combinaison avec des ajusteurs de pH et de contrôle de l'alcalinité pour une protection efficace [34]. Les inhibiteurs les plus communs sont les phosphates, les amines volatiles (cyclohexylamine, morphine)[13]

* Béton: Pour améliorer la durabilité des structures en béton armé, qui sont altérées en raison de l'alcalinité élevée et la pénétration des ions chlorures, des inhibiteurs de corrosion sont utilisés soient mélangés avec du ciment ou avec la pâte de béton. Un exemple est l'ion phosphate. [31]

6. Techniques d'évaluation des inhibiteurs

La technique la plus utile à l'analyse de l'efficacité d'un inhibiteur est l'expérience de perte de poids ainsi que les mesures électrochimiques, comme la méthode de la courbe de polarisation

CHAPITRE I Section II : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

et l'analyse des impédances. De plus, des techniques de microscopie sont de plus en plus utilisées pour caractériser le processus de corrosion (MEB/EDX, XPS...). Ceci fait l'objet du deuxième chapitre.

1. Chimie du béton et microstructure

Le béton de ciment Portland est un matériau de construction composite composé d'agrégats grossiers, d'agrégats fins et d'un liant à base de ciment. Les agrégats grossiers et fins sont généralement constitués de gravier et de sable. Le liant à base de ciment est une pâte de ciment Portland hydratée, qui est le produit de la réaction chimique du clinker de ciment Portland pulvérisé, du gypse, de l'eau et éventuellement de certains adjuvants chimiques ou minéraux.

Le béton de ciment Portland doit s'hydrater pour que la plupart des propriétés de matériaux souhaitables se développent. Les réactions d'hydratation sont les réactions dans la phase de liant à base de ciment qui transforment le mélange en un matériau composite cohésif. Le ciment Portland est un ciment hydraulique - un matériau à base de ciment qui forme des produits d'hydratation résistants à l'eau et capables de se former même si le matériau est immergé dans l'eau [35].

1.1 Chimie du ciment Portland

Le ciment Portland est fabriqué à partir de matériaux en terre brute selon un processus à haute température qui a lieu dans un four à ciment. Les composés de ciment Portland quittent le four sous forme de clinker, qui sont des agglomérats de la taille d'une balle de golf des produits de réaction du four. Les constituants chimiques du clinker comprennent des arrangements hors équilibre de silicates de calcium, d'aluminates de calcium et d'aluminoferrites de calcium avec certaines quantités dispersées d'impuretés. Le clinker est généralement transformé en ciment Portland par broyage du clinker avec du gypse. Les composés contenant du calcium présents dans le béton de ciment Portland sont généralement représentés par la notation abrégée du chimiste du béton [35,36], comme indiqué dans le tableau 1. La notation du chimiste du béton est particulièrement utile pour la représentation des bilans chimiques en vrac dans le ciment Portland et la chimie approximative des phases de la microstructure du matériau.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

Tableau 1 : Résumé de la notation du chimiste du ciment pour les principaux constituants chimiques du ciment Portland

Nom du composé	Composition d'oxyde	Abréviation
Oxyde de calcium (chaux)	CaO	C
Dioxyde de silicium (silice)	SiO ₂	S
Oxyde d'aluminium (alumine)	Al ₂ O ₃	A
Oxyde ferreux	Fe ₂ O ₃	F
L'oxyde de magnésium	MgO	M
Trioxyde de soufre	SO ₃	S̄
eau	H ₂ O	H

Le tableau 2 répertorie les principaux composés chimiques présents dans le ciment Portland. Le silicate tricalcique (C₃S) se présente le plus souvent en une seule phase, cristallisée en petits grains dans du ciment Portland. Le C₃S constitue environ 50% de la composition chimique d'un ciment Portland moyen de type I. Le silicate dicalcique (C₂S) est présent sous au moins trois formes cristallographiques dans le ciment Portland - α -C₂S, β -C₂S et γ -C₂S - qui se forment chacun à différents stades de la solidification du clinker dans le four. Le β -C₂S est appelé bélite et constitue un élément important de l'hydratation du ciment Portland. Quand ils sont présents dans le clinker Portland, les α -C₂S et les γ -C₂S sont généralement moins actifs que les β -C₂S en raison de différences de coordination atomique entre les phases. La somme de toutes les phases C₂S est typiquement dans la gamme de cinq à quarante pour cent en poids de clinker de ciment Portland. La somme des phases de clinker C₃S et C₂S est généralement comprise entre 70 et 75% en poids de ciment. L'aluminate tricalcique (C₃A) est présent dans le clinker le plus souvent sous une forme vitreuse qui réagit violemment à l'eau. L'aluminoferrite de tétracalcium (C₄AF) se présente sous la forme d'une solution solide de petits cristaux dont la composition varie de C₂F à C₆A₂F, mais le plus est souvent indiquée comme C₄AF pour des raisons de commodité. Le clinker est broyé à une finesse spécifiée (généralement environ 10 μ m de diamètre moyen) pour produire du ciment Portland. Le gypse (C \bar{S} H₂) est ajouté au clinker pendant le broyage et est généralement présent en quantité inférieure à dix pour cent.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

Le gypse limite la vitesse de réaction entre C_3A et l'eau pendant les premiers stades de l'hydratation du ciment.

Tableau 2 : Notation abrégée pour les phases principales du ciment Portland et du clinker

Nom du composé	Composition d'oxyde	Abréviation
Silicate tricalcique	$3(CaO).SiO_2$	C_3S
Silicate dicalcique	$2(CaO).SiO_2$	C_2S
Aluminate tricalcique	$3(CaO).Al_2O_3$	C_3A
Aluminoferrite tétracalcique	$4(CaO).Al_2O_3.FeO_3$	C_4AF
Sulfate de calcium hydraté (gypse)	$CaSO_4.2(H_2O)$	$C\bar{S}H_2$

En plus des compositions d'oxydes énumérées dans le tableau 2, le ciment Portland contient généralement de petites quantités d'impuretés sous la forme d'oxydes de magnésium, de sodium, de potassium, de titane et de manganèse. Chacune des phases indiquées dans le tableau 2 est sujette à des substitutions microstructurales pouvant atteindre quelques pour cent par ces impuretés. Pour l'étude de la corrosion de l'acier, la teneur en alcalins apportée par les oxydes de sodium et de potassium présente un intérêt particulier dans les systèmes de ciment Portland hydraté en raison de leurs effets importants sur le pH de la solution poreuse.

1.2 Chimie de réaction d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland est un processus chimique spontané irréversible qui commence par l'introduction d'eau dans le ciment. L'alite et la bélite réagissent avec l'eau pour former des cristaux de gel hydraté de silicate de calcium (gel C-S-H) et d'hydroxyde de calcium. Le gel C-S-H est un produit de réaction amorphe ou nanocristallin, qui est la phase principale de renforcement de la résistance dans un ciment Portland hydraté. Pour les estimations approximatives, une composition chimique approximative pour le gel C-S-H de $C_3S_2H_3$ est souvent utilisée [35]. Le rapport global calcium/silicium (rapport C/S) pour le gel C-S-H dans le béton de ciment Portland est habituellement d'environ 1,7, bien que les études de microstructure aient mis en évidence des fluctuations locales du rapport C/S de 0,7 à 2,0 [37,38]. C_3A et C_4AF réagissent avec les sulfates en solution au cours des

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

premières étapes de l'hydratation pour former divers composés hydrates de sulfate d'aluminoferrite de calcium. Les produits de réaction les plus couramment identifiés de l'hydratation de CA_3 sont l'ettringite ($C_6A_3S_3H_2$), le monosulfate ($C_4A_1S_8H$) et l'hydrate d'aluminate de calcium (C_4AH_x). L'absence d'ions sulfate dans la solution des pores entraîne la formation d'hydrates d'aluminate de calcium, tels que C_4AH_{19} et C_4AH_{13} [35, 39,40]. La formation d'hydrates d'aluminate de calcium au début de l'hydratation n'est pas souhaitable pour la chimie du béton standard, car cette condition est associée à la prise éclair du béton. Le gypse ($C\bar{S}H_2$) fournit des ions sulfate à la solution interstitielle au cours des premières étapes de l'hydratation. Le sulfate dissous dans une solution interstitielle bloque la formation de composés C_4AH_x pour favoriser la cristallisation de l'ettringite. L'élimination progressive des sulfates de la solution interstitielle permet à nouveau la formation de composés C_4AH_x , qui peuvent être accompagnés d'une conversion d'hydratation tardive de l'ettringite en monosulfate [40]. La structure chimique ouverte de ces composés est sujette à une substitution appréciable par de nombreux ions [37]. Une autre terminologie fait référence à l'ettringite et au monosulfate sous les noms de phase trisulfate d'aluminoferrite (AFt) et de phase monosulfate d'alumino ferrite (AFm), pour décrire correctement les variations microstructurales de composés sulfurés dans la pâte de ciment [37].

1.3 Développement de la microstructure en béton

La microstructure du béton hydraté est composée de produits de réaction d'hydratation, de grains de ciment non hydratés, de granulats et d'un réseau de pores complexe [41]. La figure 16 montre une vue microscopique d'une microstructure de pâte de ciment hydratée.

Les produits de la réaction d'hydratation commencent à se former à la surface des grains de ciment lors de l'hydratation (Figure16, marqueur A), puis se détachent du grain de ciment au cours d'un processus de mue (processus de desquamation). Les produits de la réaction d'hydratation détachés se déposent dans l'espace des pores entre les grains de ciment (Figure16, marqueur B), où des fragments orientés de manière aléatoire du produit de la réaction d'hydratation se lient finalement pour former un squelette structural rigide.

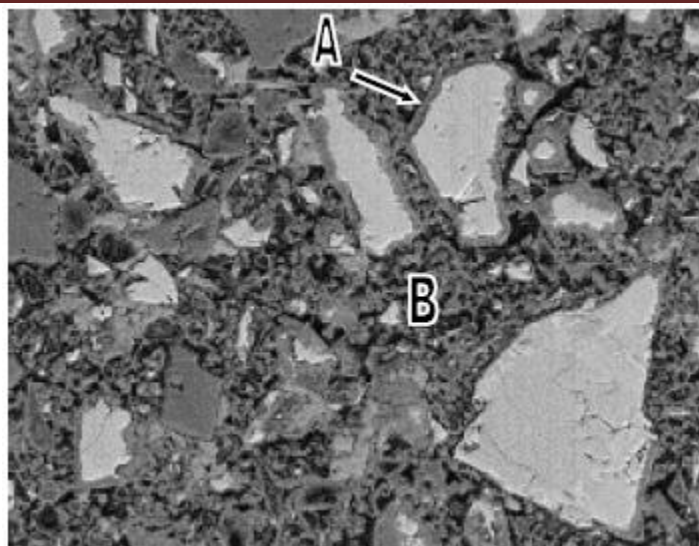


Figure 16. Photographie au MEB d'une pâte de ciment Portland hydratée, grossissement initial 600x. Les grains brillants sont des particules de ciment non hydratées. Les gris moyens sont un produit d'hydratation qui prend sa source à la surface des grains de ciment (A) et se décompose en une masse de sol poreuse (B) (Source: [42]).

Le béton de ciment Portland hydraté possède une structure de pores dont la taille varie de plusieurs ordres de grandeur. Les pores les plus petits sont des pores de gel, généralement compris entre 5 et 25 Å. Ces pores constituent l'espace microstructural à l'intérieur des produits d'hydratation et sont présents dans tous les bétons de ciment Portland hydratés, quelles que soient les proportions du mélange ou l'additif chimique [43]. Les pores capillaires sont plus larges que les pores de gel et sont causés par la présence d'eau de mélange n'ayant pas réagi dans le ciment hydratant. Les pores capillaires peuvent atteindre 3 à 5 μm au cours des premières étapes de l'hydratation, mais diminuent généralement jusqu'à des tailles comprises entre 10 nm et 2 μm pour le béton mature [35]. L'interconnectivité de ces pores contrôle généralement la perméabilité, de même que la plupart des processus de transport chimique dans le ciment Portland hydraté [41]. L'utilisation concomitante d'un faible rapport eau/ciment (w/c) avec des pratiques de cure appropriées du béton peut réduire ou presque éliminer les pores capillaires. Les vides dans le béton qui sont plus grands que les pores capillaires sont généralement dus à la présence d'air au lieu d'eau. L'air est piégé dans le béton frais lors du mélange et de la mise en place. De bonnes pratiques de mise en place et de consolidation du béton permettent généralement d'éliminer les

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

poches d'air emprisonnées dans le béton frais. Un béton mal consolidé peut comporter des poches d'air emprisonnées dont la taille varie de millimètres à centimètres. Les vides d'air entraînés ($\sim 10 \mu\text{m}$ à 1 mm) sont plus petits que les poches d'air piégées et sont généralement présents en raison de l'utilisation de mélanges de produits chimiques entraînant de l'air. Dans les mortiers ou le béton, la surface des agrégats est entourée d'une fine couche de pâte de ciment ayant des propriétés légèrement différentes de celle d'une pâte de ciment plus éloignée d'un agrégat (pâte en vrac) [43]. Cette fine couche de pâte de ciment est généralement appelée zone de transition interfaciale (ZTI) et se caractérise par des concentrations plus élevées de chaux et d'ettringite que la pâte en vrac [35,42]. Les cristaux de chaux dans la ZTI sont orientés avec le grand axe vers l'agrégat, indiquant qu'une croissance directionnelle du composé est présente.

1.4 Chimie des solutions dans les pores

Les solutions poreuses dans le ciment Portland hydraté sont fortement alcalines. Au cours des premières étapes de l'hydratation, les solutions interstitielles contiennent des quantités appréciables de chaux dissoute et de gypse, accompagnées de concentrations beaucoup plus faibles de sodium et de potassium (alcalis). Les réactions d'hydratation consomment de grandes quantités de molécules d'eau provenant de solutions interstitielles, mais ne consomment pas d'alcalins dissous à une vitesse proportionnellement équivalente. Les concentrations en alcalins augmentent pendant l'hydratation à mesure que les molécules d'eau sont éliminées de la solution [44,45]. L'équilibre de charge est maintenu entre les alcalis et les ions hydroxyle en solution pendant l'hydratation. L'élimination de l'eau des solutions de pores a pour effet net que le pH des solutions de pores augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 13 et 14 [43]. Les concentrations de sulfates diminuent dans la gamme millimolaire peu de temps après la fixation finale, la formation de composés aluminosulfates éliminant les sulfates des solutions interstitielles [45]. Les solutions de pores sont saturées en ions calcium, bien que la concentration de saturation en calcium diminue considérablement lorsque le pH de la solution dans les pores dépasse 12,5 [46]. La chimie des solutions de pores résultantes pour un ciment Portland mûr et hydraté contient des ions OH^- à une concentration comprise entre 0,5 et 1,0 M, un mélange d'ions alcalins K^+ et Na^+ équilibrant approximativement les ions OH^- , ainsi que des

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

traces de chaux dissoute et de gypse (Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, SO_4^{2-}) [44, 45, 47-49]. Les adjuvants sont capables de modifier la chimie des solutions de pores du ciment Portland hydraté. Il a longtemps été reconnu que le chlorure de calcium, un accélérateur de durcissement, avait un effet corrosif sur la corrosion des aciers pour renforcement en raison de la présence d'ions chlorures dissous dans des solutions de pores du béton mûr [50]. Certains superplastifiants à base de sodium ont été liés à l'alcalinisation d'une solution interstitielle et s'accompagnent d'une réaction destructrice à la silice alcaline entre la pâte de ciment et l'agrégat, en raison des ions sodium résiduels dans la solution interstitielle après hydratation [44]. Les mélanges inhibiteurs de corrosion ioniques sont destinés à modifier la chimie de la solution poreuse par addition d'ions inhibiteurs, tels que le nitrite (NO_2^-) [51,52]. La modification de la chimie des solutions de pores et de la microstructure du béton est également possible si le béton est exposé à des environnements offrant une interaction chimique agressive avec le béton. Les ions sulfates peuvent être transportés dans une pâte de ciment hydratée via une solution interstitielle si une source de sulfate externe est disponible, entraînant parfois la formation destructive d'ettringite dans le béton mûr. La carbonatation du béton se produit lorsque le dioxyde de carbone atmosphérique se dissout dans une solution interstitielle, ce qui entraîne la conversion de cristaux d'hydroxyde de calcium, tampons du pH, en carbonate de calcium, puis la perte de pH dans la solution interstitielle. L'exposition à une source de chlorure externe, telle que l'application de sels de déglçage sur une surface de chaussée, entraîne la diffusion des ions chlorure dans la microstructure du béton et la modification de la chimie des solutions de pores de manière à nuire à la corrosion de l'acier d'armature.

1.5 Les ions chlorures dans le béton

Les effets des ions chlorures sur le système de ciment Portland, en particulier la capacité de transport des ions chlorures à travers le béton, ont été étudiés peut-être plus que tout autre phénomène physique associé à la corrosion de l'acier à béton armé. L'utilisation d'adjuvants contenant du chlorure dans la pâte de ciment hydratante a été jugée bénéfique pendant de nombreuses années, car le chlorure de calcium (CaCl_2) a été largement utilisé pour améliorer le développement de la résistance du béton aux premiers âges [53]. Au cours des deux dernières décennies, la présence d'ions

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

chlorures dans le béton a été largement considérée comme une influence négative en raison des effets dramatiques des ions chlorures sur le processus de corrosion de l'acier à béton. Deux types de chlorures sont observés dans la pâte de ciment Portland: les «chlorures liés» et les «chlorures disponibles» [50]. Les chlorures liés sont directement associés à un produit de réaction de surface ou d'hydratation et ne peuvent pas se déplacer aussi librement que les ions dissous dans une solution interstitielle (chlorures disponibles). Les ions chlorure peuvent être éliminés de la solution interstitielle par deux processus chimiques principaux: a) la liaison chimique par formation de produits de réaction et b) l'adsorption à la surface des produits de réaction [54]. La formation de chloroaluminates, en particulier le sel de Friedel $\{3(\text{CaO}).\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaCl}_2.10(\text{H}_2\text{O})\}$, serait le principal mécanisme de fixation du chlorure [55-57]. La formation de sel de Friedel dépend directement de la teneur en C_3A du ciment. Le sel de Friedel se serait formé à la fois dans les pâtes de ciment fraîches et mûres. D'autres mécanismes de liaison des chlorures par la pâte de ciment comprennent l'adsorption dans l'espace intercalaire du gel de CSH [54,58] et la formation d'un chlorocomplexe substitué par du fer $\{3(\text{CaO}).\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{CaCl}_2.10(\text{H}_2\text{O})\}$ [58].

La mobilité des chlorures disponibles dans la pâte de ciment Portland mature et non fissurée dépend principalement de l'interconnectivité des pores capillaires dans la pâte de ciment [43]. Les pores capillaires représentent une phase de la microstructure de la pâte de ciment dans laquelle le transport d'espèces ioniques est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui des autres phases de la microstructure. Les coefficients de diffusion des ions dans le béton ou la pâte de ciment hydratée sont généralement compris entre $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ [43], soit trois ordres de grandeur de moins que ceux des électrolytes dans l'eau ($\sim 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$) [59].

Compte tenu de la relation entre la porosité capillaire et le rapport eau / ciment(w/c) pour les pâtes de ciment, le transport des ions dissous dans le béton non fissuré est donc étroitement lié au rapport w/c de la pâte de ciment à partir de laquelle le béton est fabriqué.

Le transport des ions à travers des solutions électrolytiques s'effectue par trois processus: a) diffusion, b) convection et c) migration [60]. Parmi ces trois processus, la diffusion serait le mécanisme de transport du chlorure vers les structures le plus

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

important dans des conditions de service normales [61]. La diffusion chimique est un effet d'entropie provoqué par les différences de concentration de chlorure entre les emplacements dans le béton. Le mouillage et le séchage du béton conduisent à la convection, qui est le transport des ions par le mouvement de l'eau. Le mouvement des ions par convection peut être beaucoup plus rapide que la diffusion, mais il n'est pas signalé qu'il est aussi important dans des conditions de service normales dans le béton. La migration des ions chlorure se produit lorsqu'un courant électrique traverse le béton - la nature chargée négativement des ions chlorure provoque un mouvement dans la direction opposée à celle du courant. La migration n'est pas considérée comme un facteur contribuant à l'accumulation d'ions chlorures sur les surfaces en acier d'armature, mais ces dernières années, les techniciens du béton ont utilisé ce principe pour extraire les chlorures du béton par courant imposé. La diffusion de chlorure a fait l'objet de nombreuses recherches [61-70]. La plupart des travaux de diffusion publiés a mis l'accent sur l'application des lois de Fick pour la diffusion:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.1)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t \quad (I.2)$$

Où,

J_x Flux de diffusion du matériau dans la direction x

D Coefficient de diffusion en unités de surface / s (cm^2/s)

C Concentration d'espèces

$\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ Dérivées partielles dans le temps t et direction x , respectivement

L'équation I.1 est la première loi de Fick, qui décrit la diffusion linéaire dans un milieu [71]. La forme de la deuxième loi de Fick présentée dans l'équation I.2 concerne la variation de la concentration due à la diffusion linéaire. Les coefficients de diffusion couramment rapportés dans la littérature pour la diffusion du chlorure sont le coefficient de loi de Fick D [68, 72].

Peu de modèles mathématiques actuels tiennent compte d'un mécanisme de mobilité des chlorures autre que la diffusion linéaire de Fick. L'opportunité d'utiliser des

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

équations de diffusion de lois simples de Fick pour catégoriser le mouvement des chlorures a été mise en doute. Mangat a rapporté qu'en raison de l'évolution de l'interaction microstructurale avec les chlorures diffusants au fil du temps, le coefficient de diffusion n'était pas constant [61]. MacDonald s'est interrogé sur l'opportunité d'utiliser la diffusion linéaire de la loi de Fick avec des conditions aux limites instables [73]. Une incertitude supplémentaire liée à l'utilisation de la diffusion linéaire selon la loi de Fick se pose lorsqu'il s'agit de fissurer du béton. La mobilité ionique dans une fissure est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que dans le béton non fissuré en raison des différences de coefficients de diffusion effectifs citées précédemment. Berke a répondu à certaines de ces préoccupations en déclarant que l'utilisation de la diffusion linéaire selon la loi de Fick est appropriée pour le béton «non fissuré,« correctement mûri »[63].

La convection des ions chlorures se produit lors du mouillage et du séchage du béton. La convection est un processus par lequel le transport des produits chimiques se produit en raison du mouvement de la solution de support, et les espèces chimiques sont transportées dans le chemin d'écoulement de la solution de support. Pour une structure en béton dans des conditions normales d'utilisation, le mouillage et le séchage ont tendance à encourager le dépôt de produits chimiques dans la structure des pores de la pâte de ciment [39]. Le processus de mouillage entraîne les produits chimiques dans les pores capillaires. Le séchage a généralement lieu par évaporation. L'eau évaporée contenant probablement moins de produits chimiques dissous que la solution à pores capillaires à l'origine de l'évaporation. Les chlorures (et autres produits chimiques non évaporés dans le béton) restent dans la solution des pores capillaires et peuvent se trouver à des concentrations supérieures à celles de la solution aqueuse qui les transportait à l'origine dans le béton [57, 74]. La migration est un mouvement d'espèces chimiques assisté par un champ électrique. Les ions sont le principal véhicule porteur de charge dans les solutions électrolytiques. Par conséquent, le passage du courant électrique dans un support ionique invite le mouvement des ions à conduire l'électricité. La migration des ions chlorures se produit en raison de champs de potentiel électrique à l'intérieur du béton, qui se développent à des emplacements où du courant électrique est amené à s'écouler. Les courants électriques peuvent être induits par des courants de ligne d'alimentation parasites, des macrocellules de corrosion galvanique ou simplement des microcellules

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

de corrosion localisées. Les ions chlorure sont chargés négativement et sont donc attirés vers l'emplacement dans le béton ayant le potentiel électrique le plus élevé. Les principes de la migration des ions chlorures sont utilisés dans l'élimination des chlorures électrolytiques, une procédure brevetée impliquant une polarisation cathodique importante de l'acier à béton pour une période de quelques jours [75, 76].

1.6 Adjuvants dans le béton

Les adjuvants sont des substances autres que l'eau, les agrégats ou le ciment hydraulique qui ont été volontairement incorporées au béton au cours de la phase de mélange précédant la mise en place et qui ont pour but de modifier le comportement du béton [77]. Les adjuvants chimiques remplissent diverses fonctions dans le contrôle des propriétés du béton, tandis que les adjuvants minéraux sont principalement utilisés pour contrôler la résistance ou la perméabilité. Les adjuvants accélérateurs de prise sont utilisés pour réduire le temps nécessaire au béton pour réaliser la mise en place finale et sont particulièrement efficaces pour le bétonnage par temps froid [78]. Les adjuvants retardateurs servent à retarder le temps nécessaire à la prise finale du béton et sont utiles lorsque le béton frais doit être transporté sur de longues distances ou pour contrôler le taux d'hydratation lors du bétonnage par temps chaud. Les adjuvants réducteurs d'eau sont utilisés pour améliorer l'efficacité de la lubrification de l'eau de mélange, ce qui peut être utilisé pour réduire les rapports w/c dans le dosage du béton ou pour améliorer la maniabilité du béton à un rapport w/c donné. Les adjuvants entraînant l'air sont utilisés pour stabiliser les bulles d'air microscopiques dans le béton frais, un processus qui s'est avéré améliorer la résistance du béton au gel et au dégel. Des adjuvants réduisant le retrait ont récemment été introduits dans l'industrie du béton et sont utilisés pour réduire la fissuration dans le béton due au retrait par séchage [79]. Les adjuvants inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour réduire la tendance des aciers à béton à se corroder dans le béton mûr, en particulier pour le béton exposé à des sources d'ions chlorures. Certains adjuvants minéraux sont de nature pouzzolanique, tandis que d'autres sont à la fois cimenteux et pouzzolaniques. Une pouzzolane est un matériau à base de silice qui participe à la conversion des cristaux d'hydroxyde de calcium en une forme de gel C-S-H une fois que le béton a fini de prendre. Le remplacement de l'hydroxyde de calcium par du gel C-S-H entraîne une augmentation de la résistance du béton et est capable, lorsqu'il est

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

correctement appliqué, de réduire la perméabilité du béton d'au moins un ordre de grandeur [43, 80] en affinant la structure des pores de la pâte de ciment. Le résultat de l'application correcte de pouzzolanes dans le béton est qu'il est possible d'obtenir des résistances plus élevées et un matériau de construction plus durable. Les adjuvants à la fois cimenteux et pouzzolaniques sont capables d'hydratation en l'absence de ciment Portland, tout en pouvant participer à la réaction pouzzolanique une fois que le béton a durci. On a observé que le remplacement pouzzolanique de l'hydroxyde de calcium par un gel C-S-H abaissait le pH de la solution poreuse dans le béton mûr de 13,5 à 12,4 pour le béton de fumée de silice [48]. L'industrie moderne rapporte généralement que les caractéristiques de ces bétons sont excellentes pour renforcer la corrosion de l'acier [43, 56, 80-83].

2. L'acier d'armature

Le béton est résistant à la compression mais possède une faible résistance à la traction. Pour améliorer cette propriété mécanique, on dispose dans les parties tendues des armatures généralement en acier lisse, ou des treillis soudés fils lisses, ou des aciers à hautes adhérence. L'adhérence entre l'acier et le béton est nécessaire. Celle-ci est fonction de la forme des armatures, de leur surface, de la rugosité de l'acier et de la résistance du béton. La quantité d'armatures et leur disposition, dictées par la répartition des contraintes, résultent de calculs qui font appel aux lois de comportement des matériaux.

Vis-à-vis de la corrosion, l'acier inoxydable est plus résistant qu'un acier ordinaire [84]. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation. C'est pourquoi, dans la plupart des constructions en béton armé, les constructeurs font plutôt appel à l'acier ordinaire malgré sa durée de vie limitée.

3. Milieux simulant le béton

Un milieu simulant le béton doit être représentatif. Il doit posséder les mêmes propriétés que la solution interstitielle du béton particulièrement, le pH, la température et la teneur des espèces agressives (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Les solutions les plus utilisées dans la littérature [84-88], pour reproduire de façon simplifiée les caractéristiques chimiques d'un béton sain ou carbonaté sont :

- solution alcaline pour le béton sain : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation sans et avec NaOH ou KOH,

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- filtrat de ciment.

- solution à base de carbonate : NaHCO_3 , Na_2CO_3 pour un béton carbonaté.

Différents ajouts d'espèces sont souvent considérés pour être plus représentatif du milieu considéré :

- les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 : Des auteurs [89,90] ont utilisé les solutions alcalines avec ajout des chlorures afin d'étudier le mécanisme de dépassivation,

- les silicates sous forme de Na_2SiO_3 ,

- les sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

Les solutions à base de carbonates sont toujours préparées en système fermé. Deux types de solutions à base de carbonate sont réalisés [91,92] :

- Les solutions à pH constant mais à force ionique variable. Dans ces conditions le rapport $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est constant mais la somme des carbonates en solution (ΣHCO_3^-) est variable.

- Inversement, les solutions à pH variable mais à force ionique constante. Dans ce cas le rapport $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est variable mais la somme des carbonates en solution (ΣHCO_3^-) est constante.

Il est important de noter que plusieurs auteurs ont utilisé les solutions alcalines avec ajout de chlorures afin d'élucider le mécanisme de dépassivation. En revanche, peu d'auteurs ont utilisé des solutions de carbonate tamponnées pour étudier l'évolution des zones d'activité et de passivité des armatures en acier dans le béton armé [93-95].

4. Mécanisme de corrosion des armatures

4.1 Aspects générale

Au cours de l'hydratation du ciment, une solution fortement alcaline (pH compris entre 13 et 13,8), principalement d'hydroxydes de sodium et de potassium, est obtenue. Dans cet environnement, les composés thermiquement stables du fer sont des oxydes de fer et des oxyhydroxydes. Ainsi, sur les aciers d'armature ordinaires encastrés dans du béton alcalin, un mince film d'oxyde protecteur (le film passif) se forme spontanément [96]. Ce film passif n'a qu'une épaisseur de quelques nanomètres et est composé d'oxydes de fer plus ou moins hydratés avec divers degrés de (Fe^{2+} et Fe^{3+}). L'action protectrice du film passif est insensible aux dommages mécaniques de la surface de l'acier. Il peut cependant être détruit par carbonatation du béton ou par la présence d'ions chlorures, l'acier d'armature étant alors dépassivé [97].

4.2 Initiation et propagation de la corrosion

La durée de vie des structures en béton armé peut être divisée en deux phases distinctes (Figure 17). La première phase est l'initiation de la corrosion, dans laquelle le ferrailage est passif mais des phénomènes pouvant conduire à une perte de passivité, e. g. la carbonatation ou la pénétration de chlorure dans la couverture de béton, ont lieu. La deuxième phase est la propagation de la corrosion qui commence lorsque l'acier est dépassivé et se termine lorsqu'un état limite est atteint, au-delà duquel les conséquences de la corrosion ne peuvent plus être tolérées [98].

4.3 Phase d'initiation

Au cours de la phase d'initiation, les substances agressives (CO_2 , chlorures) susceptibles de dépassiver l'acier pénètrent de la surface dans la masse du béton:

- carbonatation: commençant à la surface du béton et se déplaçant progressivement vers les zones intérieures, l'alcalinité du béton peut être neutralisée par le dioxyde de carbone de l'atmosphère, de sorte que le pH du liquide interstitiel du béton diminue à une valeur autour de 9.
- les ions chlorures de l'environnement peuvent pénétrer dans le béton et atteindre l'armature; si leur concentration à la surface du ferrailage atteint un niveau critique, la couche protectrice peut être détruite localement.

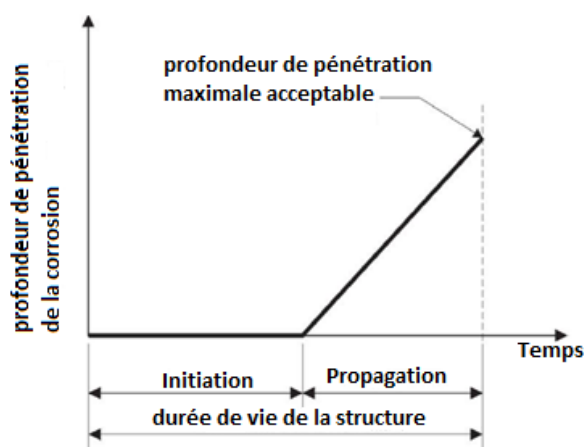


Figure 17: périodes d'initiation et de propagation de la corrosion dans une structure en béton armé modèle de Tuuti[98]

La durée de la phase d'initiation dépend de la profondeur de la couverture et du taux de pénétration des agents agressifs, ainsi que de la concentration nécessaire pour

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

dépassiver l'acier. L'influence de la couverture en béton est évidente et les codes de conception définissent les profondeurs de la couverture en fonction de la classe environnementale attendue.

Le taux de pénétration des agents agressifs dépend de la qualité de la couverture en béton (porosité, perméabilité) et des conditions microclimatiques (mouillage, séchage) à la surface du béton. Des mesures de protection supplémentaires peuvent être utilisées pour prolonger la phase d'initiation [99].

4.4 Phase de propagation

La rupture de la couche protectrice est la condition préalable nécessaire au déclenchement de la corrosion. Une fois cette couche détruite, la corrosion ne se produira que si de l'eau et de l'oxygène sont présents à la surface d'acier d'armature. Le taux de corrosion détermine le temps nécessaire pour atteindre l'état minimal acceptable de la structure (Figure 17), mais il convient de garder à l'esprit que ce taux peut varier considérablement en fonction de la température et de l'humidité.

La carbonatation du béton conduit à la dissolution complète de la couche protectrice. Les chlorures provoquent plutôt une dégradation localisée, à moins qu'ils ne soient présents en très grande quantité. Donc:

-la corrosion induite par la carbonatation peut se produire sur toute la surface de l'acier en contact avec du béton carbonaté (corrosion générale);

-la corrosion par les chlorures est localisée (corrosion par piquûre), avec des attaques pénétrantes d'une zone limitée (creux) entourée de zones non corrodées. Ce n'est que lorsque de très fortes concentrations de chlorures sont présentes (ou que le pH diminue) que le film passif peut être détruit sur de larges zones de l'acier et que la corrosion sera de nature générale.

Si la dépassivation due à la carbonatation ou aux chlorures ne se produit que sur une partie du renforcement, une macrocellule peut se former entre les barres corrodées et les barres encore passives (et connectées électriquement au précédent). Cela peut augmenter la vitesse d'attaque du ferrailage qui se corrode déjà.

Dans les structures affectées par des champs électriques, le courant de fuite CC dans le béton peut pénétrer dans l'armature dans certaines zones (c'est-à-dire qu'il passe du

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

béton à l'acier) et revenir au béton dans un site distant. La couche passive peut être détruite dans les zones où le courant quitte l'acier.

Sur de l'acier à haute résistance utilisé dans le béton précontraint (mais pas avec l'acier d'armature commun) dans des conditions environnementales, des sollicitations mécaniques, métallurgiques et électrochimiques très spécifiques, une fragilisation par l'hydrogène peut survenir, pouvant conduire à une rupture fragile du matériau.

4.5 Conséquences

Les conséquences de la corrosion des armatures en acier n'impliquent pas seulement la fonctionnalité ou l'état extérieur de la structure, mais peuvent également affecter ses performances structurelles, et donc sa sécurité.

Les principales conséquences d'une attaque corrosive sont illustrées à la figure 18. La corrosion est souvent indiquée par des taches de rouille apparaissant sur la surface externe du béton ou par des dommages à la couverture de béton résultant de la dilatation des produits de corrosion. Ces produits occupent en effet un volume beaucoup plus important que les barres d'acier d'origine.

Le volume des produits de corrosion peut être 2 à 6 fois supérieur à celui du fer dont ils sont dérivés, en fonction de leur composition et du degré d'hydratation. Par exemple, les volumes des oxydes Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement 2, 3, 4 et 6 fois supérieurs à ceux du fer. En général, le volume des produits de la corrosion, un mélange de ces oxydes, peut être considéré comme 3 à 4 fois le volume de fer.

Par conséquent, les produits de corrosion peuvent générer des contraintes de traction générant des fissures dans le béton (Figure 19a), un éclatement dans une zone localisée ou un délaminage complet (Figure 19b). Une réduction de la liaison de l'armature au béton peut également se produire.

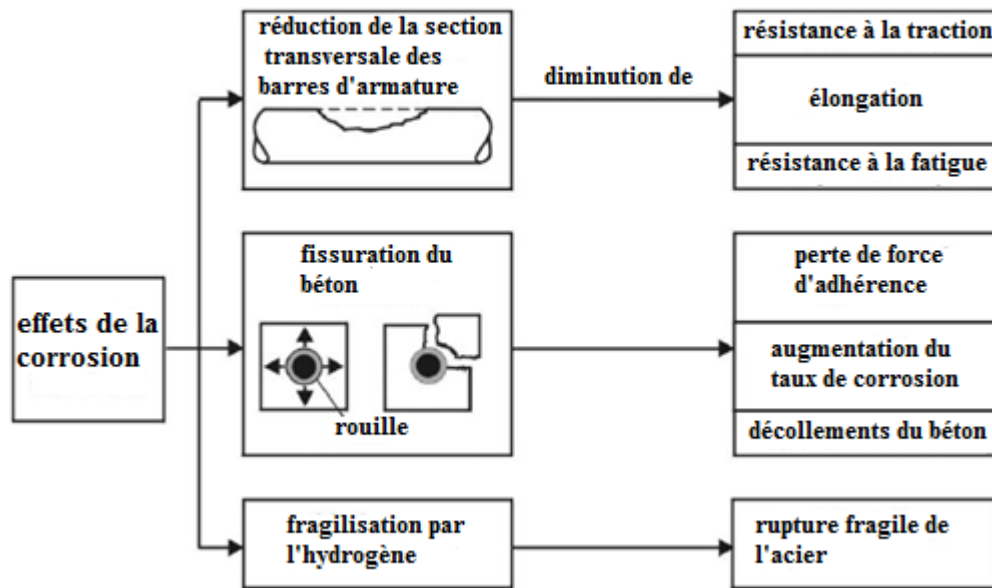


Figure 18. Conséquences structurelles de la corrosion dans les structures en béton armé [100]

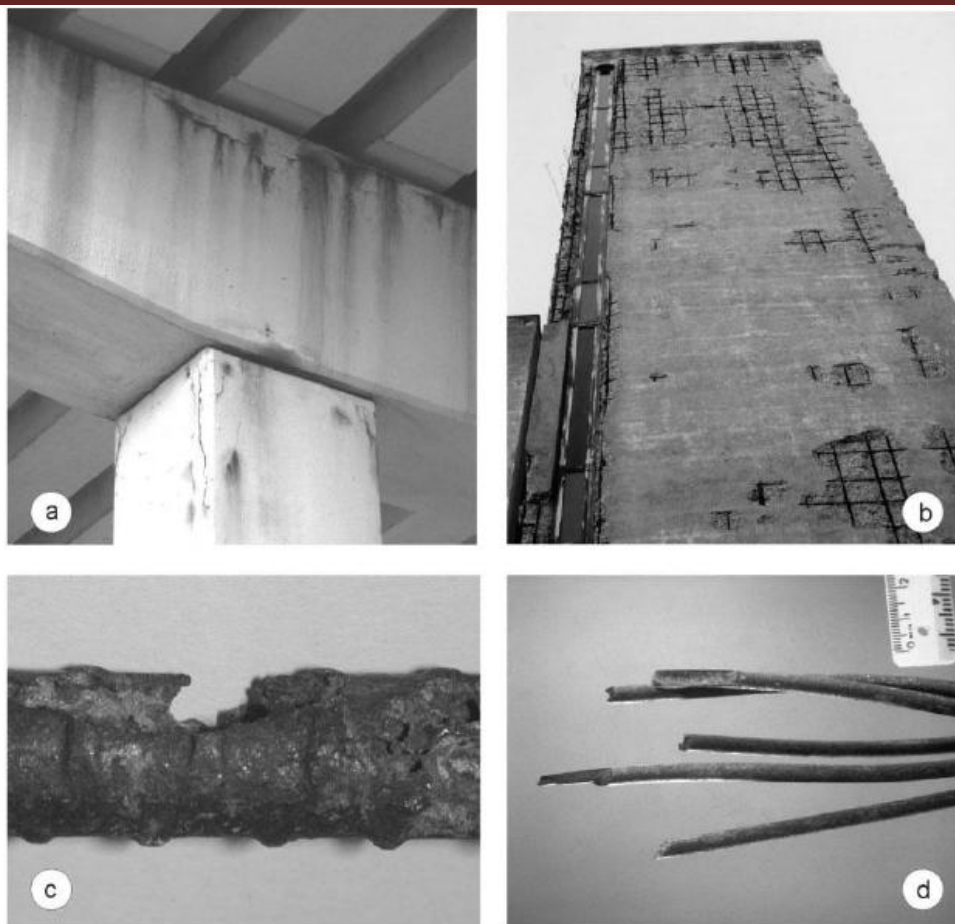


Figure 19. Exemples de conséquences de la corrosion de l'acier dans le béton: a) fissuration de la colonne et de la traverse; b) effritement et délamination de la couche de béton; c) réduction de la section transversale de la barre d'armature due à la corrosion par piqûre; d) rupture fragile des câbles de précontrainte due à la fragilisation par l'hydrogène [100]

5. Facteurs influant sur la corrosion des armatures

Le comportement à la corrosion des armatures en acier est influencé par de nombreux facteurs. Ces facteurs peuvent être des facteurs externes ou internes. Les facteurs internes sont liés aux propriétés de l'acier et du béton ainsi qu'aux propriétés chimiques de la solution poreuse prédominante dans la zone interfaciale. Cela signifie que les performances du béton dépendent des propriétés de la couverture en béton, telles que la structure des pores et leur connectivité dans le béton, de la chimie de la solution des pores ainsi que des propriétés physiques et mécaniques des barres de renforcement en acier. L'influence des facteurs externes dépend de la qualité du béton et de l'agressivité de l'environnement, ainsi que de l'interaction entre la structure et

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

l'environnement. L'influence externe de l'environnement environnant est indirecte dans le sens où il affecte en premier lieu le béton ou pénètre dans le béton en détériorant les propriétés du béton, ce qui protégerait plutôt l'acier intérieur contre les attaques de la corrosion. Le front de carbonatation et les ions chlorures critiques sont les causes les plus importantes dans les structures d'armatures [101]. Cependant, une quantité suffisante d'oxygène et d'humidité doit être disponible pour que la corrosion soit activée. L'étude réalisée par les chercheurs : Thompson a impliqué principalement des facteurs externes: température, humidité relative et teneur en chlorure pour prédire le taux de corrosion [102]. Liu, a suggéré un modèle de régression non linéaire, qui a démontré la corrosion des barres d'aciers du béton dans les conditions d'exposition en service [103]. Il a indiqué que la corrosion des armatures était fonction de nombreux facteurs tels que la teneur en chlorures, la température, la conductivité du béton et le temps de corrosion active. Le taux de corrosion augmentait avec la température et la teneur en ions chlorure. Elle diminuait à mesure que la résistance ohmique du béton augmentait; le taux de corrosion a diminué rapidement au début de la corrosion, puis il a eu tendance à atteindre une certaine valeur après environ un an. L'un des principaux inconvénients des modèles empiriques est que les variables retenues pour le matériau du béton et le processus de corrosion sont étudiées séparément des autres paramètres influents et/ou de leur interaction [104]. Par conséquent, ces modèles peuvent être limités à l'ensemble des conditions dans lesquelles ils sont développés.

5.1 Température

La température affecte le taux de corrosion des armatures. Ce facteur régit le taux de transport et les processus électrochimiques dans la corrosion des armatures dans le béton. En fait, les températures élevées entraîneront une augmentation de la vitesse de réaction de tous ces processus et, par conséquent, une augmentation de la vitesse de corrosion. Une augmentation de 10°C de la température initiale entraînera une augmentation double du taux de corrosion [105]. Les échantillons carbonatés avaient une augmentation logarithmique de la vitesse de corrosion avec une température allant de -20°C à environ 30°C [106]. La pénétration d'espèces ioniques dans le béton dépend de la température. Il a été signalé qu'une augmentation de température de 10°C double environ le coefficient de diffusion [107]. Si les températures sont très basses et inférieures au point de congélation, la corrosion de l'acier d'armature ne se

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

produit pas ou ne s'arrête pas alors qu'elle était active auparavant. En effet, les molécules et autres éléments ne peuvent pas se déplacer à une température aussi basse en dessous du point de congélation. La température influence les autres facteurs qui affectent la corrosion de différentes manières. On constate qu'à des températures supérieures à 55°C la teneur en chlorure contamine la solution interstitielle. Cela était dû à la température plus élevée qui a provoqué la libération des ions de chlorure initialement liés dans la solution des pores [108]. Des chercheurs ont signalé une réduction de la concentration en hydroxyde dans une solution interstitielle à des températures élevées [109]. Les structures exposées normalement supportent des températures différentes selon la profondeur de la couverture de béton. ils confirment la différence de température à différentes profondeurs en remarquant un retard significatif de la montée en température à une profondeur de 76 mm dans le béton de couverture réagissant à une augmentation de la température du milieu environnant; il suggère la différence de température de 10°C entre la température ambiante et la température interne dans le béton [110].

5.2 Humidité relative

On sait déjà que sans humidité, la corrosion est impossible et que le taux de corrosion par l'humidité est limité. Le béton complètement sec ne tolérera pas la corrosion active des aciers d'armatures[111]. Cela est compréhensible car l'eau joue le rôle d'électrolyte et que toute réaction électrochimique nécessite une certaine quantité d'eau. L'humidité est donc essentielle à la corrosion du renforcement. La double face du rôle de l'humidité sur la corrosion activée est vraiment compliquée. L'humidité dans le béton limite l'entrée de l'oxygène requis sur le site de la cathode, ce qui signifie une réduction du taux de corrosion (réduit les réactions cathodiques), tandis qu'à l'anode, l'humidité facilite la mobilité des produits de rouille ou de la corrosion à la surface de l'acier, ce qui augmente le risque de corrosion active (augmente les réactions anodiques) au site de l'anode. La résistivité du béton est d'abord affectée par l'humidité, ce qui peut influencer sur le taux de corrosion galvanique [112]. Le taux de corrosion peut augmenter avec l'augmentation de l'humidité relative, mais cela dépend aussi de la couche de béton [113]. Selon certains chercheurs, l'absorption d'eau dans le béton peut entraîner ou accélérer l'activité de corrosion dans le béton car la concentration d'espèces nuisibles augmente avec l'absorption élevée d'eau dans le béton armé et peut entraîner l'écaillage du béton [98]. L'absorption est également un

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

mécanisme de transport important pour la pénétration de chlorures dans le béton. Les chercheurs ont signalé que l'humidité relative externe et interne est différente et que l'HR interne n'a pas d'influence directe sur la corrosion des armatures dans le béton [114].

5.3 Effet de l'enrobage

L'enrobage de béton autour d'une armature joue deux rôles dans la possibilité de corrosion de cet acier. En premier lieu, il agit comme une barrière mécanique qui freine voire arrête la pénétration des corps susceptibles de corroder les armatures.

Ensuite, ce sont les propriétés de la solution interstitielle au contact de l'acier qui indiquent les possibilités de corrosion ou de passivation de ce métal.

5.4 Influence de la teneur en chlorure [115]

Les chlorures présents dans le béton peuvent soit être introduits lors du gâchage, soit provenir du milieu environnant. D'après les diverses observations, lorsque la teneur en chlorure atteint ou dépasse une valeur critique, la couche de recouvrement ne peut plus protéger l'acier. Selon certains travaux qui tiennent compte de la nature des produits formés sur l'acier, la teneur critique est $[Cl^-]_{cr}=[OH^-]$. Cette valeur est pratiquement la même que celle que Hausman [116] a trouvée de façon empirique, soit : $[Cl^-]_{cr}=0,6[OH^-]$. La même différence entre ces deux seuils correspond à une différence de pH de 0,3 environ. La difficulté d'utilisation de cette règle réside, en fait, dans la détermination de pH du béton au contact direct de l'acier.

La validité de la notion de seuil critique est fondée sur des études qui ont caractérisé la corrosion du fer dans un milieu basique contenant des chlorures. Les solutions étudiées contenaient les ions présents lors de la dissolution du fer : Fe^{2+} , OH^- et Cl^- . Il apparaît que si le rapport des teneurs $[Cl^-]/[OH^-]$ est inférieur à 1, les chlorures n'ont pas d'effet sur cette solution qui reste donc stable. Dès que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ dépasse le seuil critique égale à 1, la solution est instable : elle devient plus acide. Ces instabilités correspondent à la formation de produits de corrosion et les principaux résultats de ces études sont les suivants.

Sur le plan pratique, il apparaît que si un acier est préalablement protégé par un revêtement passivant (cas du béton sain), cette protection est altérée par l'introduction

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

de trop de chlorure autour du métal. Il se produit alors une dépassivation dont le mécanisme se résume ainsi.

Dans un premier stade de la corrosion, c'est-à-dire que lorsque le fer commence à se dissoudre, il forme d'abord de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou le fer est divalent (Fe^{2+}). Ensuite ce corps se transforme en des produits qui ont une couleur verte, dits rouilles vertes, et qui ne sont stables qu'en l'absence d'oxygène. Ces rouilles vertes comportent à la fois du fer divalent (Fe^{2+}) et du fer trivalent (Fe^{3+}). La formule de composition de la rouille verte formée en présence de chlorures est $[\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8]^+ \cdot [\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$. Au niveau de la structure cristalline, l'ion chlore est inclus dans la maille de la rouille verte.

Par oxydation, cette rouille verte se transforme en composés plus fréquents, dans lesquels le fer est trivalent, qui sont la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) ou la magnétite (Fe_3O_4) et dont la nature dépend de la teneur en chlore et d'autres facteurs tels que la température. (figure 20)

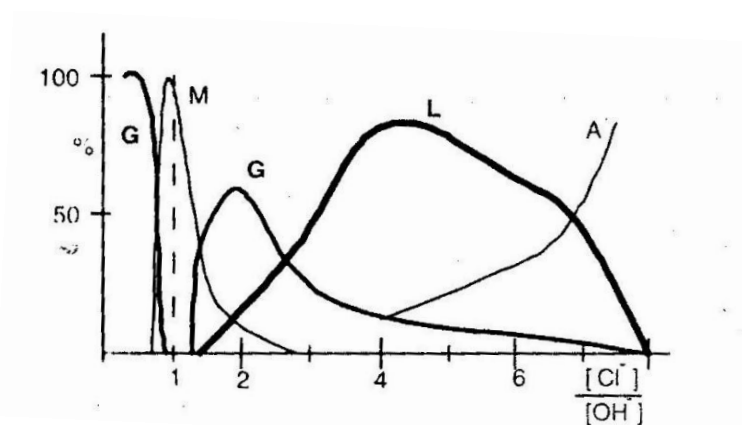


Figure 20. Type de produits de corrosion du fer dans un milieu à divers teneurs en chlorures (G : goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ; L : lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) ; A : akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) ; M : magnétite (Fe_3O_4)).

Ces transformations des produits de corrosion en présence de chlorures expliquent les constatations suivantes :

-La corrosion des armatures sous une chape d'étanchéité se produit en l'absence d'oxygène. Dans ce cas, les produits de corrosion sont de couleur très sombre et sont mous. Ceci correspond à la transformation, de la rouille verte en magnétite.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

-Lorsque les produits de corrosion sont assez épais, ils forment des strates, ou la teneur en chlore est variable. Ceci correspond aux diverses transformations de la rouille verte. En effet, à cause des transformations de la rouille verte, les ions chlorures sont en grande partie éjectés de la structure cristalline et se trouvent à l'état dissous dans la solution.

-La teneur en chlorure dans le béton au voisinage d'une armature se corrodant est plus élevée qu'ailleurs. Ceci correspond, comme indiqué ci-dessus, à la sortie des ions chlorure hors les produits de corrosion, laquelle produit ainsi une sorte de recyclage des ions chlorures dans le processus de corrosion du fer.

L'étude thermodynamique de cette rouille verte a permis de définir son domaine d'existence dans le diagramme de Pourbaix (figure 21). La rouille verte due aux chlorures est stable à des pH de l'ordre de 7 ou 9. Ceci n'est pas en contradiction avec le fait qu'un béton à un pH de l'ordre de 12, mais pollué par des chlorures, peut provoquer la corrosion d'une armature. En effet, l'expérience a montré qu'une telle solution provoque une dépassivation de l'acier si sa teneur en chlorure est assez élevée, parce que la partie de cette solution est alors instable. Son pH tend spontanément vers des valeurs plus faibles.

Ainsi, la dépassivation des aciers par les chlorures dépend du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Ceci entraîne que :

-Cette dépassivation ne se produit pas si l'alcalinité du milieu est suffisamment élevée. Ceci revient à dire, en temps pratiques, que l'armature ne se corrode pas si la réserve d'alcalinité du béton est suffisante pour annihiler des agents agressifs.

- Dans un milieu dont le pH est inférieur à 9,5 environ, la teneur critique en chlorure (provoquant la dépassivation) est de l'ordre de grandeur de la concentration en chlorure dans une eau potable. Ainsi, la corrosion des armatures dans un béton carbonaté se fait même en absence de chlorure.

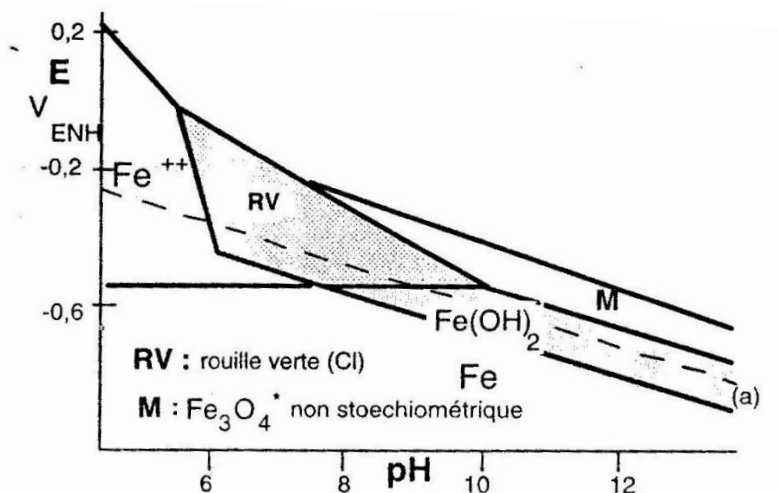
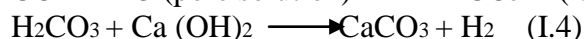
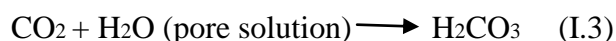


Figure 21. Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau en présence des chlorures [115].

5.5 Influence de la carbonatation

La carbonatation du béton est une autre cause principale de corrosion des armatures. La carbonatation résulte de la réaction du dioxyde de carbone dans l'atmosphère avec les hydroxydes dans le béton [117]. Le processus de carbonatation peut être généralement décrit comme suit:



Cela abaisse la valeur du pH de la solution de pores. La réaction de corrosion de l'acier dans le béton est considérablement améliorée lorsque le pH de la solution interstitielle tombe en dessous de 9.

La carbonatation peut affecter la diffusion du chlorure dans le béton en modifiant la structure des pores du béton [118,119] ont constaté une réduction de porosité totale et redistribution de la taille des pores à la suite de la carbonatation; la proportion de pores dilatés a augmenté; cette tendance était plus significative pour les ciments mélangés que le ciment Portland ordinaire (OPC). En outre, la carbonatation entraîne une diminution de la capacité de liaison des chlorures du fait de la transformation du gel de ciment en produits cristallins relativement grossiers et de la diminution du pH de la solution poreuse.

5.6 Influence d'autres agents agressifs

L'eau qui entoure le béton ou pénètre par intermittence dans celui-ci (pluie, etc) peut contenir divers sels. Ceux-ci contribuent à la formation des produits de corrosion de l'acier enrobé. C'est ainsi, par exemple, que les sulfates réagissent comme les chlorures, au niveau qualitatif. Une rouille verte peut se former en l'absence d'oxygène. Celle-ci peut ensuite se transformer en produits classiques (lépidocrocite, etc.) en relâchant des sulfates solubles. Mais, au niveau quantitatif, l'effet des sulfates reste négligeable.

En pratique, sauf en cas de pollution d'origine industrielle, seuls les chlorures et le dioxyde de carbone sont les facteurs de dépassivation des aciers dans le béton.

6. Inhibiteurs de corrosion pour béton armé

Le béton armé est une combinaison réussie d'acier et de béton largement utilisée depuis plus de 100 ans [120]. L'acier fournit une résistance à la traction à l'ensemble, tandis que le béton, en tant que matériau hautement alcalin joue le rôle de barrière physique, protège l'acier de la corrosion. L'alcalinité du béton qui, selon Abdulrahman et al. [121], avec un pH d'environ 12 à 14, fournit les conditions pour la formation d'un film passif protégeant l'armature en acier de la corrosion [122]. Cependant, la protection fournie par le béton n'est pas suffisante car le matériau est poreux et présente des fissures, ce qui permet la pénétration d'agents agressifs, tels que les ions chlorure, qui entraînent la corrosion du renforcement. Il convient également de noter l'action du dioxyde de carbone (CO_2) qui réagit avec les produits d'hydratation du ciment, un processus connu sous le nom de carbonatation, qui entraîne la formation de carbonate de calcium et, par conséquent, une diminution du pH, déstabilisant ainsi le film passivant de renforcement et le rendant vulnérable à la corrosion [123]. La corrosion des armatures en acier est l'une des principales causes de la détérioration prématurée du béton armé, entraînant des pertes économiques importantes [124,125]. Cette détérioration rapide peut être causée par des ions chlorures dans une zone marine ou dus à l'utilisation de sels de dégel [126] ou par la carbonatation dans des zones urbaines [127].

Afin de fournir une protection supplémentaire et d'augmenter la durée de vie des structures en béton armé, plusieurs produits identifiés comme inhibiteurs de corrosion

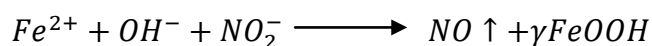
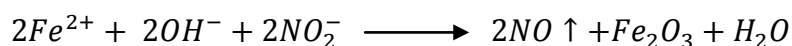
CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

ont été utilisés ces dernières années [121]. En raison des avantages qu'ils offrent, les inhibiteurs de corrosion ont fait l'objet d'une attention accrue au cours des dernières années. L'utilisation d'inhibiteurs est une méthode prometteuse pour augmenter la durabilité des structures en béton exposées aux ions chlorures [128] et à la carbonatation.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en fonction de leurs méthodes d'application, de leur mécanisme de protection ou de leur composition [129]. Ils peuvent être organiques et inorganiques, inhibant le processus corrosif par la formation d'un film de passivation (inhibiteurs anodiques) ou en augmentant la polarité et en diminuant le potentiel de corrosion (inhibiteurs cathodiques). Il existe également des inhibiteurs qui agissent dans les deux sens. Ces produits peuvent être appliqués directement sur l'armature, par prétraitement, par immersion de l'armature dans une solution d'inhibiteur, ajoutés à l'eau de pétrissage lors du malaxage du béton ou appliqués à la surface de la structure en béton armé, avec la solution inhibitrice pénétrant dans le béton par capillarité [130].

6.1 Effet des inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes dans le béton

La corrosion de l'acier dans les structures en béton est la principale préoccupation lorsque les structures sont exposées au milieu marin. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peut retarder l'apparition de la corrosion induite par les chlorures, prolonger le délai d'initiation de la corrosion et réduire ainsi le taux de corrosion [131]. Le nitrite de calcium est l'inhibiteur de corrosion anodique le plus utilisé pour le béton armé. Cet inhibiteur est un inhibiteur de passivation, qui forme un film passif à la surface de l'acier et réduit considérablement le taux de corrosion de l'acier dans le béton contaminé par des chlorures [132]. L'action inhibitrice de l'acier au nitrite de calcium est la suivante [133]:



Différents auteurs ont signalé différents ratios du rapport $[Cl^{-}]/[NO_2^{-}]$ en fonction de l'environnement. Il a été rapporté que la ré-passivation de l'acier corrodé avait été

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

observée avec un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ compris entre 0,5 et 1 . Pour le béton ou le mortier contaminé aux chlorures, le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ est compris entre 1 et 3, et pour les solutions alcalines simulées et le béton contaminé par les chlorures, le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ est compris entre 1 à 4 [131]. Plusieurs études de laboratoire ont établi la performance du nitrite de calcium en tant qu'inhibiteur de corrosion efficace [122,133,134]. Mais, dans le même temps, augmentation possible du taux de corrosion en cas de faible dosage ou de présence de fissures. En outre, l'augmentation du dosage a entraîné une réduction du temps de prise et de la résistance à la compression du béton, ce qui accélère le processus de corrosion [133,132]. Cependant, leur application à la protection contre la corrosion est limitée en raison de sa toxicité et de sa cancérogénicité [135]. Les chromates sont cancérogènes et son utilisation est donc également interdite [136]. Haleem et al. [137] ont étudié le comportement des phosphates, du tungstate et des molybdates dans la corrosion par piqûre dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminée par des chlorures et ont montré que le courant de corrosion par piqûre atteignait des valeurs à l'état stable, qui dépendent du mode d'introduction des anions inhibiteurs dans la solution.

Des études ont révélé que le phosphate de sodium forme une couche protectrice à la surface de l'acier dans une solution de pores de béton synthétique contaminée par du chlorure. En plus du prétraitement de l'acier avec une solution d'inhibiteur 0,5 M pendant 72 h, forme une couche protectrice qui améliore encore l'efficacité de la protection [138-141]. Nahali et al. [142] ont étudié l'effet de l'addition de Na_3PO_4 dans un mortier contaminé par du chlorure et ont conclu que l'ajout d'inhibiteur de phosphate dans du béton diminue l'effet des ions chlorures sur la corrosion localisée. Yohai et al. [143] ont rapporté que les ions phosphates se comportaient comme un inhibiteur de type mixte. Les composés phosphatés solubles, tels que le phosphate disodique ou le monophosphate, peuvent être mélangés au mortier ou appliqués sur du béton [142] par immersion ou par application en surface. Song et al. [144] ont évalué le rôle des nitrites alcalins sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les ciments binaire (OPC + PPC) et ternaire (OPC + PPC + PSC) et ont indiqué que le système ternaire offre une efficacité de protection de 81% pour l'acier en Europe en présence d'une concentration de 3% de chlorure. Muralidharan et al. [145] ont évalué l'effet de divers ions inhibiteurs (hydroxyde, citrate et stannate) dans l'extrait de ciment et le

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

mortier contaminés par des chlorures et ont constaté que l'addition d'ions inhibiteurs diminuait la vitesse de corrosion de la barre d'acier dans des environnements de béton simulés.

En outre, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion a été renforcée par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion hybrides; ces inhibiteurs avaient une bonne résistance à la corrosion et une faible toxicité, mais le mécanisme de protection n'est pas clair [146]. L'effet combiné des piqûres et de la corrosion uniforme à la surface de la barre a été étudié à l'aide de molybdate de sodium (Na_2MoO_4), de nitrate de cérium hexahydraté, du 2,5 dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DT) et du 2-mercaptobenzothiazole (MBT). et 1H-benzotriazole (BTA). Tous les inhibiteurs sauf DT et Na_2MoO_4 sont toxiques. À partir de l'étude, ils ont conclu que Na_2MoO_4 était l'inhibiteur non toxique qui répassivait les piqûres formées à la surface de la barre d'acier en formant un composé insoluble de FeMoO_4 [147]. Saraswathy et al. [148] et Song et al. [149] ont étudié l'effet d'inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes dans le béton en utilisant diverses techniques accélérées à court et à long terme. Ils ont conclu que l'inhibiteur mélangé avait montré un délai plus long avant la fissuration, une résistance à la compression plus élevée et un taux de corrosion moins élevé.

6.2 Effet des inhibiteurs organiques dans le béton : inhibiteurs de corrosion mélangés et inhibiteurs de corrosion en migration (ICM)

Récemment, les inhibiteurs organiques ont gagné plus d'attraction dans le secteur de la construction en raison de leur application prometteuse en tant qu'adjuvants dans le béton armé offrant une efficacité de protection améliorée et un faible coût [150]. Les inhibiteurs organiques sont utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion mélangé ou inhibiteur de corrosion en migration (ICM) [151-153]. Les inhibiteurs migrateurs sont également appelés inhibiteurs appliqués à la surface. Les inhibiteurs de corrosion mélangés et migrateurs empêchent la corrosion de l'acier en formant une mince couche de film de protection sur la surface de la barre, grâce à un mécanisme d'adsorption. Les amines et les alcanolamines [148, 154-156] et leurs sels sont utilisés comme inhibiteurs organiques dans le béton. Il a été rapporté que les inhibiteurs à base d'alcanolamine pourraient être capables de réduire la vitesse de corrosion de l'effet de corrosion induite par la carbonatation uniquement pour la corrosion de l'armature induite par le chlorure [157]. En outre, les résultats ont montré que les

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

inhibiteurs de corrosion pénétrants, lorsqu'ils sont appliqués à la surface de structures existantes ou nouvelles, peuvent réduire la vitesse de corrosion en dessous de $0,1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$. Les inhibiteurs organiques peuvent être adsorbés par chimisorption ou physisorption. La chimisorption entraîne la réaction chimique entre les centres de corrosion actifs sur l'inhibiteur métallique et organique, où les charges du groupe d'inhibiteurs polaires et les charges de métaux et d'oxydes métalliques formés dans le béton sont partagées. Ensuite, un inhibiteur organique forme le mince film de revêtement bloquant la surface métallique des espèces agressives par des liaisons chimiques fortes. La physisorption conduit à la formation d'une barrière mécanique, constituée d'inhibiteurs organiques [158]. Cet inhibiteur peut arrêter à la fois les réactions anodiques et cathodiques, réduisant ainsi le taux de corrosion de l'acier d'armature [159]. Il a été rapporté que les inhibiteurs de corrosion à base de carboxylates et d' amino-alcool présentent une double action dans le béton lorsque les amines et les alcanolamines s'adsorbent à la surface du métal et forment un film protecteur contre les chlorures [160], tandis que l'ester carboxylate réagit avec de l'hydroxyde de calcium, précipite et bloque les pores du béton. Cette propriété de blocage des pores est considérée comme un mécanisme de protection secondaire contre la corrosion des armatures [160]. En outre, une autre étude a montré que certains inhibiteurs organiques s'adsorbent mieux à la surface du fer à l'état actif qu'à l'état passif [161]. Ormellese et al. [162] ont rapporté que les amines et les alcanolamines avaient un faible effet d'inhibition de la corrosion sur l'acier dans des solutions alcalines contenant du chlorure. Ils ont en outre observé que les polycarboxylates sont plus efficaces contre la corrosion par piqûre.

La même étude a été menée sur la comparaison des carboxylates avec des amines / alcanolamines et des acides aminés. Les résultats sont résumés dans le diagramme de Predeferrri indiquant le potentiel de piqûre de corrosion en fonction de la concentration en chlorure. D'après la figure 22, il est évident que les amines/alcanolamines n'avaient qu'une efficacité modérée, tandis que les carboxylates présentaient le meilleur comportement aux concentrations de chlorure faibles et moyennes. Il a été signalé que les amines réduisaient la résistance à la compression de la pâte de ciment et que l'effet réducteur augmentait avec l'augmentation de la posologie [163]. Heren et al. [164] ont montré que la diminution de la résistance du béton était favorisée par une augmentation de la concentration en inhibiteurs de corrosion.

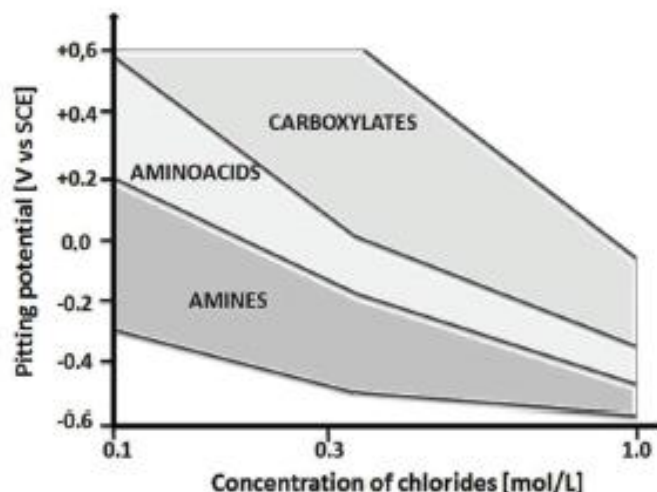


Figure 22. Diagramme de Pedefferri montrant le potentiel de piqûres de corrosion par rapport aux ions chlorure et à la gamme d'inhibiteurs de corrosion organiques [165].

Les inhibiteurs de corrosion migrants (ICM) appliqués en surface conviennent à la réparation du béton contaminé par des chlorures. Dans le béton, les ions chlorures et inhibiteurs agissent sur trois mécanismes: naturel diffusion, migration électrique et transport par déplacement de la solution interstitielle en raison de l'aspiration capillaire ou du gradient de pression. Les ICM sont généralement basés sur des composés organiques commerciaux.

Les aminoalcools pénètrent rapidement à travers les pores du béton et protègent les barres d'acier en formant une couche hydrophobe par adsorption physique ou chimique, diffusion, migration électrique et transport par déplacement de la solution interstitielle en raison de l'aspiration capillaire ou du gradient de pression. Les ICM sont généralement basés sur des composés organiques commerciaux.

Les aminoalcools pénètrent rapidement à travers les pores du béton et protègent les barres d'acier en formant une couche hydrophobe par adsorption physique ou chimique. Une autre fonction de cet inhibiteur est qu'il réagit avec les particules de ciment et forme un composé insoluble bloquant les pores du béton [166]. Ce type d'inhibiteur est une stratégie appropriée pour réhabiliter les structures en béton armé en raison de sa facilité d'utilisation, de son faible coût et de sa sécurité. Les ICM sont appliqués localement sur les surfaces en béton contaminées par des chlorures avant la mise en place des correctifs et des revêtements [167]. Zheng et al. [168] ont étudié la durabilité de l'inhibiteur appliqué en surface dans le béton en effectuant divers tests

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

accélérés et ont conclu que la durabilité du béton était améliorée. Criado et al. [169] ont examiné les inhibiteurs de corrosion appliqués en surface dans des mortiers contenant des additifs pour cendres volantes. Une autre étude a montré que des inhibiteurs à base d'alcool amino sont les plus efficaces sur les éprouvettes de mortier de référence que sur les échantillons avec du laitier de four à poche.

En outre, il a été noté que la vitesse de corrosion était réduite dans les échantillons présentant un pourcentage de chlorure inférieur, mais n'était pas efficace avec les échantillons de mortier contenant des ions chlorure supérieurs [170].

Les IMC organiques sont principalement des inhibiteurs mixtes. Ils créent une couche hydrophobe qui aide à repousser l'humidité des barres d'armature en acier [171]. Monticelli et al. [172] ont étudié les différents types d'inhibiteurs à base d'amine / alcool aminé et de carboxylate (acides dicarboxyliques et hydrocarboxyliques) sur le comportement à la corrosion de l'acier dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium contenant du chlorure 0,1 M et du mortier mélangé avec du chlorure. Ils ont conclu que parmi les inhibiteurs étudiés, le nitrite de dicyclohexylammonium semble être un meilleur inhibiteur que la dicyclohexylamine. En outre, ils ont constaté que l'acide maléique augmentait efficacement le potentiel de piqûre de l'acier dans des solutions alcalines contaminées par du chlorure. Parmi tous les acides testés, l'acide maléique n'a pas empêché le processus de corrosion lors d'une exposition prolongée dans des mortiers comme le nitrite de sodium. Cependant, il existe une controverse concernant leur utilisation. Elsener et al. [173] ont rapporté que les amines / alcoolamines ne sont pas efficaces contre la corrosion induite par les chlorures. La plupart des problèmes liés à la faible efficacité ont été associés à la lixiviation et à l'évaporation des composants volatils [174], ce qui a entraîné une diminution de la concentration efficace de l'inhibiteur dans le béton.

Thangavel et al. [175] ont étudié l'effet des inhibiteurs de corrosion migrants et mélangés pour l'acier dans les bétons de ciment Portland, de pouzzolane et de laitier dans des conditions macrocellulaires. Les paramètres de corrosion macrocellulaires, tels que le potentiel anodique, le courant macrocellulaire et le courant total intégré, ont été contrôlés sur une période d'un an. La vitesse de corrosion des barres d'acier noyées dans différents types de béton de ciment a été évaluée par une méthode de perte de poids gravimétrique. L'inhibiteur mélangé est constitué de 0,5% de citrate de

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

sodium + 0,5% de stannate de sodium et l'inhibiteur migrant est constitué de 0,5% d'amino-alcool, de 0,5% d'amines et de 0,5% de nitrites, présente les différents types de combinaisons d'inhibiteurs étudiés. Les auteurs ont conclu que le MCI donnait de meilleurs résultats que le système mélangé dans les trois types de ciment utilisés. Parmi les trois types de ciment, le PSC présentait le taux de corrosion le plus faible. Le ICM a montré une réduction de 60% du courant de macrocellule et le système mélangé a montré une réduction de 40% du courant de macrocellule dans le béton PSC.

7. Inhibition de la corrosion par les phosphates (effet sur la nature du film) Grâce à leur non-toxicité, de nombreuses municipalités ont utilisé des inhibiteurs à base de phosphates pour lutter contre la corrosion de l'acier. Cependant peu d'entre elles ont fait un suivi sérieux des effets de ce traitement afin d'élucider leur mécanisme d'action et d'expliquer leur efficacité.

La composition et la structure du film passivant peuvent jouer un rôle primordial sur le comportement électrochimique de l'acier ainsi que sur la résistance même de ce film par rapport à l'attaque localisée. Il est important de comprendre le rôle des anions inhibiteurs et d'identifier leur mode d'action. Pour les phosphates, la composition du film passivant est fortement discutée et les opinions varient beaucoup d'un auteur à l'autre.

Parmi les premiers travaux effectués sur l'effet inhibiteur des phosphates, Pryor et Cohen [176] ont étudié le comportement du fer en milieux aéré et désaéré dans le but de connaître les mécanismes impliqués dans l'inhibition de la corrosion dans ces milieux. Ils suggèrent que l'effet inhibiteur du phosphate est dû principalement à la présence d'oxygène.

En milieu désaéré, le phosphate réagit avec le fer pour former $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce composé ne possède pas la propriété d'un film. Ce caractère passivant est plutôt associé à l'oxyde $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$. D'autres études, ont montré qu'en milieu aéré et de $\text{pH} \leq 6$, le film passivant renferme du phosphate. Il est constitué de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La présence de phosphate lié directement au film passivant a été étudiée par Thomas [177] dans des solutions de phosphate ayant un pH variant de 7 à 13. D'après ces auteurs, le film est composé de phosphate en milieu désaéré et d'oxyde de fer en milieu aéré.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

Ogura et al [178] excluent à leur tour la présence dans le film passivant, de phosphates en milieu neutre et légèrement alcalin. Ils suggèrent que la passivation est plutôt liée à la présence de Fe_3O_4 et de γFe_2O_3 .

Lumsden et Szkiarska-Smialowska [179], ont effectué des travaux dans des milieux de pH alcalin contenant le phosphate comme inhibiteur. Ils rapportent une structure de film en deux couches dont celle externe est composée de phosphate de fer et celle interne d'oxyde de fer.

Selon Boffardi [180], les inhibiteurs à base de phosphate (polyphosphates de sodium) sont des inhibiteurs cathodiques car ils interfèrent avec la réaction de réduction de l'oxygène au niveau des sites cathodiques.

En présence de calcium, il y a formation de complexes polyphosphates-calcium chargés positivement qui migrent vers les sites cathodiques et forment un film amorphe. Ce film rend l'accès à la surface métallique difficile pour l'oxygène d'où leur classification en tant qu'inhibiteurs cathodiques. D'après Mackoul [181], un traitement anti-corrosion à base de phosphates nécessite un pH basique de la solution. D'autre part, les phosphates peuvent se lier à plus d'un site à la surface en formant des liaisons bidentate (deux liens) et même tridentate (trois liens). Saha et al. [182] ont étudié la cinétique d'adsorption de plusieurs inhibiteurs de corrosion à base de phosphates sur des parois corrodées. Leurs recherches ont montré que les phosphates inhibent la corrosion par chimisorption : Ils obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce sont les parties ioniques des inhibiteurs qui sont actives et se complexent avec les cations métalliques en solution. Moins ces complexes sont solubles, plus facilement ils adhèrent à la paroi de la conduite.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

Références

- [1] The Multimedia Corrosion Guide ,INSA, Lyon; 2013.
- [2] Marcus P, Maurice V, Strehblow HH (2008) Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. *Corros Sci* 50: 2698-2704
- [3] Levy AV (2002) The erosion-corrosion behavior of protective coatings. *Surf Coat Tech* 36: 387-406
- [4] Sieradzki K, Newman RC (1987) Stress-corrosion cracking. *J Phy Chem Solids* 48: 1101-1113
- [5] Song G, Johannesson B, Hapugoda S, StJohn D (2004) Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corros Sci* 46 : 955-977.
- [6] Al-Hashem A, Riad W (2002) The role of microstructure of nickel–aluminium–bronze alloy on its cavitation corrosion behavior in natural seawater. *Mater Characterization* 48 : 37-41.
- [7] Rafael Martinez Palou, Octavio Olivares-Xomelt and Natalya V. Likhanova *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, chapitre 19 , license InTech.2014.
- [8] González JL, Ramirez R, Hallen JM, Guzman RA (1997) Hydrogen-Induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments. *Corrosion* 53 : 935-943
- [9] Revie W, Uhlig HH *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*. Wiley-Interscience: New York; 2008.<https://www.corrosioncost.com> [consulté le 1 august 2013], Ref. 2, p537-566.
- [10] Al-Otaibi MS, Al-Mayouf AM, Khan M, Mousa AA, Al-Mazroae SA, Alkathlan HZ (2012) Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arab J Chem* 1-7
- [11] Obot IB, Obi-Egbedi NO, S.A. Umoren SA (2009), “Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. *Corros Sci* 51: 1868-1875
- [12] Yıldırım A, Çetin M (2008) Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corros Sci* 50: 155-165
- [13] V. Gentil, *Corrosão*, 4^{ed.}, Rio de Janeiro: LTC, 2003.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [14] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications licensee InTech.2014 chapitre16
- [15] Nabel AN, Nadia GK, Emad AB, Mohammed AM (2012) Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Corros Sci* 65: 94-103
- [16] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El-Khalek DE(2011) A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination* 278: 337-342
- [17] Salasi M, Sharabi T, Roayaei E, Aliofkhaezai M (2007) The electrochemical behavior of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media,” *Mater Chem phys* 104: 183-190
- [18] Blustein G, Romagnoli R (2006) “Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. *Collo and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects* 290: 7-18
- [19] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet JP, B. Normand B (2005) Formation and behavior study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electroch Acta* 51: 1076- 1084
- [20] Lecante A, Robert F, Blandinières PA, Roos C (2001) Anti-corrosive properties of *S. tinctoria* and *G. ouregou* alkaloid extracts on low carbon steel,” *Curr Appl Phys* 11: 714-724
- [21] Radojčić I, Berković K, Kovač S, Vorkapić-Furač J (2008) Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitor. *Corros Sci* 50: 1498-1504
- [22] Okafor PC, Ikpi ME, Uwah IE, Ebenso EE, Ekpe UJ, Umoren SA (2008) Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corros Sci* 50 : 2310-2317
- [23] Hong Ju, Zhen-Peng Kai, Yan Li (2008) Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation. *Corros Sci* 50: 865-871
- [24] L. V. Ramanathan, *Corrosão e seu controle*, São Paulo: Hemus, 1988.
- [25] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, New York: Mc Graw Hill Handbook, 1999.
- [26] A. C. Dutra e L. D. P. Nunes, *Proteção catódica técnicas de combate a corrosão*, 5^{ed}, Rio de Janeiro: interciências, 2011.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [27] E. Bardal, Corrosion and protection, London: Springer, 2004.
- [28] D. Talbot e J. Talbot, Corrosion science and technology, Florida: CRC Press, 2000.
- [29] Aprael S, Anees AK, Rafal KW (2013) Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexand Eng J* 52: 129-135
- [30] Mahmoud NE (2013) Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *Inter J Biol Macromol* 55: 142-149
- [31] Daobing H, Junying H, Guang-Ling S, Xingpeng G (2011) Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures. *Electrochim Acta*, 56: 10166-10178
- [32] Yohai L, Vázquez M, Valcarce MB (2013) Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments,” *Electrochim Acta* 102: 88-96
- [33] Koch GH, Bronger MPH, Thompson NG, Virmani YP, Payer JH, “Nace international,” Corrosion cost and preventive strategies in the United States. Disponible sur: <http://nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>. [Consulté le 07/10/2013].
- [34] Corrosion 2013 Program Preview, Materials Performance, Florida: Nace, 2013. Disponible sur: <http://mp.epubxp.com/i/105569>. [Consulté le 07/10/2013].
- [35] Mehta, P.K. and P.J.M. Monteiro, Concrete Structure, Properties and Materials. 2^{ed}. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. p54. 1993.
- [36] Neville, A.M., Properties of Concrete., John Wiley & Sons: New York. p8, 1981
- [37] Diamond S, Course Notes, Purdue University CE 697E (Cement Chemistry).1996.
- [38] Viehland, D et al. The Mesostructure of CSH-gels of Portland Cement. In National Science Foundation Center for Science and Technology of Advanced Cement-Based Materials. 1995. Evanston, Illinois.
- [39] Neville, A.M., Properties of Concrete, John Wiley & Sons: New York. p.91.1981
- [40] Worthington JC, Bonner DG, Nowell DV(1988) Influence of cement chemistry on chloride attack of concrete. *Mater Sci Techn* 4: 305-313
- [41] Mason, T.O. Pore Structure/Transport: Summary of the Pore Structure Workshop. in NSF Center for Science and Technology of Advanced Cement- Based Materials: Semi Annual Technical Review. 1998. Evanston, Illinois.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [42] Huang J, Microstructural study of the interfacial transition zones in concrete using backscatter mode scanning microscopy with image analysis, in School of Civil Engineering. 1998, Purdue University: West Lafayette, IN. pp. 317.
- [43] Bentur, A., S. Diamond, and N.S. Berke, Steel Corrosion in Concrete. 1st ed. 1997, New York: E & FN Spon. p 201.
- [44] Struble, L., The Influence of cement pore solution of alkali-silica reaction, in School of Civil Engineering. 1987, Purdue University: West Lafayette, IN. pp. 260.
- [45] Barneyback RS, Diamond S (1981) Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. *Cement Concrete Res* 11: 279-285
- [46] Page, C.L. Features of Concrete as an Environment for Metallic Corrosion. In *Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*, Boston. 1997.
- [47] Andersson K, Allard B, Bengtsson M, Magnusson B (1989) Chemical Composition of Cement Pore Solutions. *Cement Concrete Res* 19: 327-332
- [48] Hussain SE, Rasheeduzzafar (1993) Effect of Temperature on Pore Solution Composition in Plain Cements. *Cement Concrete Res* 23: 1357-1368
- [49] Schmidt F, Rostasy FS (1993) A Method for the Calculation of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. *Cement Concrete Res*.23: 1159-1168
- [50] ACI 222R-95, Corrosion of Metals in Concrete, in *ACI Manual of Concrete Practice, Part 1: Materials and General Properties of Concrete*. 1995: Detroit, Michigan. pp. 1-30.
- [51] Jeknavorian AA, Chin D, Saidha L (1995) Determination of a Nitrite-Based Corrosion Inhibitor in Plastic and Hardened Concrete. *Cement Concrete Aggreg* 17: 48-54
- [52] Corbo J, Farazam H (1989) Influence of three commonly used inorganic compounds on pore solution chemistry and their possible implications to the corrosion of steel in concrete. *ACI Mater J* 86: 498-502
- [53] Hime WG (1994) Chloride-Caused Corrosion of Steel in Concrete: A New Historical Perspective. *Concrete Inter* 16: 56-60.
- [54] Benjamin,S.E., J.M. Sykes, and F.A. Khalid. Effect of Temperature and pH on the Binding of Chloride by Calcium Aluminate. in *Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*. 1997. Boston, MA.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [55] Rasheeduzzafar, Hussain SE, Al-Saadoun SS (1992) Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. *ACI Materials J* 89: 3-12
- [56] Rasheeduzzafar (1992) Influence of cement composition on concrete durability. *ACI Materials J* 89: 574-586
- [57] Nagataki S, Otsuki N, Wee T, Nakashita K (1993) Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars. *ACI Materials J* 90: 323-332
- [58] Suryavanshi AK, Scantlebury JD, Lyon SB (1995) The Binding of Chloride Ions by Sulphate Resistant Portland Cement. *Cement and Concrete Res* 25: 581-592
- [59] Lide, D.R., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 71st ed. 1990, CRC Press: Boston. 5-94 to 95-98 p.
- [60] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 1980, New York: Wiley & Sons. 718 p.
- [61] Mangat PS, Molloy BT (1994) Prediction of Long Term Chloride Concentration in Concrete. *Mater Struct* 27: 338-346
- [62] Akili, W. In-Situ Measurement of Chloride Diffusion in Concrete: A Case Study. in *Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*. 1997. Boston.
- [63] Berke, N.S. and M.C. Hicks, Estimating the life cycle of reinforced concrete decks and marine piles using laboratory diffusion and corrosion data., in *Corrosion forms and control for infrastructure (ASTM STP 1137)*. 1992, ASTM: Philadelphia, PA. pp. 417.
- [64] Cady, P.D. and R.E. Weyers, Predicting service life of concrete bridge decks subject to reinforcement corrosion. *Corrosion forms and control for infrastructure (ASTM STP 1137)*. 1992, Philadelphia, PA: ASTM. 417 p.
- [65] Castro P, Maldonado L, Coss RD (1993) Study of Chloride diffusion as a Corrosive Agent in Reinforced Concrete for a Tropical Marine Environment. *Corros Sci* 35: 1557-1562
- [66] Detwiler RJ, Kjellsen KO , Gjørsv OE (1991) Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperatures. *ACI Materials J* 88: 19-24

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [67] Tumidajski PJ, Chan GW, Chagnon N (1996) Boltzmann-Matano Analysis of Chloride Diffusion into Blended Cement Concretes. *J Materials in Civil Engin* 8:195-200
- [68] Nmai, C., et al. A Critical Look at Chloride Diffusion Coefficients and the Implications on Service Life Predictions of Reinforced Concrete Structures. In *Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*, Boston. 1997.
- [69] Funahashi M (1990) Predicting corrosion-free service life of a concrete structure in a chloride environment. *ACI Materials J* **87**: 581-587
- [70] Hansson, C.M. and B. Sorensen, Threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion., in *Corrosion rates of steel in concrete (ASTM STP 1065)*, N.S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting, Editors. 1990, ASTM: Philadelphia, PA. pp. 3-16.
- [71] Kauzmann, W., *Kinetic Theory of Gases*. 2 ed. 1966, New York: W. A. Benjamin. 248 p.
- [72] Weyers, R.E. Utilization of a Service Life Model for the Selection of Corrosion Protection Methods for Reinforced Concrete Structures. in *Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*, Boston. 1997.
- [73] MacDonald, K.A. and D.O. Northwood. Effect of Assumed Boundary Conditions on the Unsteady State Determination of Diffusivity of Chloride Ion in Concrete. In *Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*, Boston. 1997.
- [74] Aguilar, A., A.A. Sagues, and R.G. Powers, Corrosion measurements of reinforcing steel in partially submerged concrete slabs., in *Corrosion rates of steel in concrete (ASTM STP 1065)*, N.S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting, Editors. 1990, ASTM: Philadelphia, PA. pp. 66-85.
- [75] Elsener B, Molina M, Bohni H (1993) The Electrochemical Removal of Chlorides from Reinforced Concrete. *Corros Sci* 35: 1563-1570
- [76] Hansson ILH, Hansson CM (1993) Electrochemical Extraction of Chlorides form Concrete Part I - A Qualitative Model of the Process. *Cement and Concrete Res* 23: 1141-1152

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [77] ACI 318-89, Building Code Requirements for Reinforced Concrete. 1989, Detroit, Michigan: American Concrete Institute. 353 p.
- [78] Neville, A.M., Properties of Concrete. 1981, John Wiley & Sons: New York. pp. 100-113.
- [79] Shawl, E.T. and J. H S Kesling, Cement composition (US Patent # 5938835), in US Patent and Trademark Office, Patent Full Text and Image Database. 1999, W. R. Grace & Co. - Conn.: USA.
- [80] Wolsiefier, J.T. Silica Fume Concrete: a Solution to Steel Reinforcement Corrosion in Concrete. in Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete, Boston. 1997.
- [81] Fidjestol, P., K. Tuutti, and B. Espelid, Corrosion Processes in High Performance Microsilica Concrete - What Happens, Why is it Important to Know This and Planned Studies, in Extended Abstracts, Corrosion: Conference on Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete, Boston. 1997.
- [82] McDonald, D., Design Options for Corrosion Protection. Concrete 95 Conference, Brisbane, Australia, September 1995.
- [83] Mcdonald DB, Sherman MR, Pfeiffer DW, Virmani YP (1995) Stainless steel reinforcing as corrosion protection, Concrete Intern 15: 65-70
- [84] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal AE, Diab A (2010) Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. Corros Sci 52: 292-302
- [85] Alonso MC, Andrade MC (1989) The electrochemical behaviour of steel reinforcements in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions in relation to stress corrosion cracking. Corros Sci 29 :1129-1139.
- [86] Hu Q, Qui YB, Guo XP, Huang JY (2010) Crevice corrosion of Q235 carbon steel in a solution of NaHCO_3 and NaCl . Corros Sci 52: 1205-1212.
- [87] Jamil HE, Montemo MF, Boulif R, Shiriri A, Ferreira MGS (2003) An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete, Electrochim Acta 48: 3509-3518

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [88] Reffass M, Sabot R, Savall C, Jeannin M, Creus J, Refait P (2006) Localized corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II)- containing compounds. *Corros Sci* 48: 709-726
- [89] M. Fontana, In corrosion Engineering, 3rd edition, McGrawhill International Edition: New York, 1987, p 556.
- [90] H. El Bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, D. E. A, Faculté des Sciences d'Oujda, 2000.
- [91] Castro EB, Valentini CR, Moina CA, Vilche JR, Arvia AJ (1986) The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8, 4-10, 5pH range at 25°C, *Corros Sci* 26: 781-793.
- [92] Haruna T, Komoto K, Shibata T (2002) Effect of sulfate ion on corrosion of carbon steel in carbonate/bicarbonate solutions, *Corros Engine* 51: 485-494.
- [93] Bertolini L, Bolzoni F, Pastore T (1996) Behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution. *British Corros J* 31: 218-222.
- [94] T. Chaussadent, Effect on carbonate ions on corrosion of reinforcement in concrete by chlorides, Proceedings of the EUROCORR conference, Nice, France, 1996.
- [95] Al-Kharafi FM, Ateya BG, Abdallah R (2002) Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines. *J Appl Electrochem* 32: 1363-1370.
- [96] GoudaVK (1970) Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel – I. Immersed in alkaline solutions. *British Corros J* 5 : 198–203.
- [97] Luca Bertolini, Bernhard Elsener, Pietro Pedferri, Rob P. Polder *Corrosion of Steel in Concrete* 2004 WILEY-VCH Verlag
- [98] K. Tuutti, *Corrosion of Steel in Concrete*, Swedish foundation for concrete research, Stockholm, 1982.
- [99] C. L. Page, “Corrosion and its Control in Reinforced Concrete”, The sixth Sir F. Lea Memorial Lecture, 26th Annual Convention of the Institute of Concrete Technology, Bosworth (UK), 6–8 April 1998.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [100] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, Rob P. Polder Corrosion of Steel in Concrete. 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30800-8.
- [101] Broomfield J.P, (1997), Corrosion of Steel in Concrete understanding, Investigation and Repair, E & FN Spon, London, UK.
- [102] Thompson N.G, Islam M, Lankard DA, Virmani YP (1995) Environmental Factors in the Deterioration of Reinforced Concrete, *Materials Performance*, 34(9): 43-47
- [103] Liu T, Weyers RW (1997) Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures. *Cement and Concrete Res* 28(3): 365-379
- [104] Mike B. Otieno, , Hans D. Beushausen, Mark G. Alexander. (2011), Modelling corrosion propagation in reinforced concrete structures – A critical review, 33(2): 240–24
- [105] Shiessl P. and Raupach M., (1990), In: C.L.Page, K.W.J.Treadaway, P.B.Bamforth (ed.), *Corrosion of Reinforcement In Concrete*, pp.49 (Society of Chemical Industry, Elsevier Applied Science, London).
- [106] Tuutti K. (1982), *Corrosion of steel in concrete* CBI Research Report 4:82. Swedish Cement and Concrete Research Institute. Stockholm: 468.
- [107] Berke NS, Hicks MC (1994) Predicting chloride profiles in concrete. *Corrosion* 50(3): 234-239.
- [108] Maslehuddin M, Page C L, Rasheeduzzafar, Al-Mana A I (1996) Effect of temperature on pore solution chemistry and reinforcement corrosion in contaminated concrete, in: concrete C L Page, P B Bamforth and J W Figg (ed) —*Corrosion of Reinforcement In Concrete construction*, :67 (The Royal Society of Chemistry, Thomas Gram House, Science Park Cambridge).
- [109] Hussain S, Rasheeduzzafar (1993) Effect of temperature on pore solution composition in plain cements. *Cement and Concrete Res* 23(6):1357-1368
- [110] Liu T, Weyers RW (1997), Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures, *Cement and Concrete Res* 28(3): 365-379
- [111] Gonzalez JA, Algaba A, Andrade C (1980) Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete, *British Corros J* 15: 135-139

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [112] Houst YF, Wittmann FH (1994) Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ through hydrated cement past. *Cement and Concrete Res* 24: 1165-1176
- [113] Hawkins C. and Mcenzie M., (1996), Environmental effects on reinforcement corrosion rates, in: C.L.Page, P.B.Barnforth and J.W.Figg (ed.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*: 166, (The Royal Society of Chemistry, Thomas Gram House, Science Park, Cambridge).
- [114] Andrade C, Alonso C (1996), Corrosion Rate Monitoring in the Laboratory and On-Site, *J. of Construction and Building Materials*, 10 (5): 315-238
- [115] Rahariniavo A, Arliguie G, Chaussadent T, Grimaldi G, Pollet V, Taché G, *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*, Presses de l'école nationales des ponts et chaussées, Paris 1998.p :41-44.
- [116] D.A. Hausmann 'A Probability Model of Steel Corrosion in Concrete', *Material Protection*, octobre 1998, p 64-68
- [117] Broomfield J.P, (1997), *Corrosion of Steel in Concrete understanding, Investigation and Repair*, E & FN Spoon, London, UK.
- [118] Patel RG, Parrott LJ, Martin JA, Killoh DC (1985) Gradients of microstructure and diffusion properties in cement paste caused by drying. *Cement and Concrete Res* 15(2): 343-356.
- [119] Ngala VT, Page CL (1995) Diffusion in Cementitious Materials: II. Further Investigations of Chloride and Oxygen Diffusion in Well-cured OPC and OPC/30%PFA Pastes. *Cement and Concrete Res* 25(4): 819-826
- [120] Shan H, Xu J, Wanga Z, Jiang L, Xu N(2016) Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of silicate ion. *Construction and Building Mater* 127:344-352.
- [121] Abdulrahman AS, Ismail M, Hussain MS (2011) Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. *Scientific Research and Essays* 6:4152-4162
- [122] Elfmarkova V, Spiesz P, Brouwers HJH (2015) Determination of the chloride diffusion coefficient in blended cement mortars. *Cement and Concrete Res* 78:190-199.
- [123] Zhang D, Ghouléh Z, Shao Y(2017) Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO₂ Utilization* 21:119-131

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [124] Fei F, Jie H, Wei J, Yu Q, Chen Z (2014) Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor. *Construction and Building Mater* 70(15): 43-53
- [125] Song N, Wang Z, Liu Z, Zhou J, Zheng D. Study on improvement of durability for reinforced concrete by surface-painting migrating corrosion inhibitor and engineering application. In: 1st International Conference on New Material and Chemical Industry (NMCI2016). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2017. p. 167.
- [126] Lee HS, Ryu HS, Park WJ, Ismail MA(2015) Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and lithium nitrite inhibitors. *Materials* 8:251-269.
- [127] Redaelli E, Bertolini L (2011) Electrochemical repair techniques in carbonated concrete. Part I: Electrochemical realkalisation. *J Appl Electrochem* 41:817-827
- [128] Xu J, Jiang L, Wang W, Tang L, Cui L (2013) Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion. *Water Science Engin* 6 : 354-363.
- [129] Raja PB, Ghoreishiamiri S, Ismail M (2015) Natural corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete – A review. World Scientific Publishing Company. 22: 68-75.
- [130] Marianna L. S. R., José da Silva A. N., Nilson S. A. J. and Daniel V. R., *Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete*, chapter2 Intech open science, 2018.
- [131] Zhou X, Yang H, Wang F (2011) [BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. *Electrochim Acta* 56(11):4268-4275
- [132] Soylev TA, Richardson MG (2008) Corrosion inhibitors for steel in concrete; state-of-the art report. *Construction and Building Mater* 22(4):609-622
- [133] Xu JX, Jiang H, Wang WL, Tang L, Cui Li (2013) Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion. *Water Science and Engin* 6(3):354-363

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [134] Xu JX, Jiang H, Wang WL, Tang L, Cui Li (2013) Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion. *Water Science and Engin* 6(3):354-363
- [135] Soeda K, Ichimura T (2003) Present state of corrosion inhibitors in Japan. *Cement and Concrete Compos* 25(1):117-122
- [136] Verbruggen H, Terryn H, Graeve ID (2016) Inhibitor evaluation in different concrete pore solution for the protection of steel rebars. *Construction and Building Mater* 124:887-896
- [137] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal EE, Diab A(2010) Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. Variation in pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and inhibitive ions. *Corros Sci* 52(5):1675-1683.
- [138] Sail L, Ghomari F, Khelidj A, Bezzar A, Benali O (2013) The effect of phosphate corrosion inhibitor on steel in synthetic concrete pore solutions. *Adv Mater Res* 2(3):155-172
- [139] Dhouibi L, Triki E, Salta M, Rodrigues P, Raharinaivo A (2003) Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite. *Mater and Structures* 36(8):530-540
- [140] Etteyeb N, Sanchez M, Dhouibi L, Alonso C, Andrade C, Triki E (2006) Corrosion protection of steel reinforcement by a pre-treatment phosphate solution. Assessment of passivity by electrochemical techniques. *Corros Engin Sci Tech* 41(4): 336-341
- [141] Etteyeb N, Dhouibi L, Takenouti H, Alonso MC, Triki E (2007) Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 . *Electrochim Acta* 52(27): 7506-7512
- [142] Nahali N, Dhouibi L, Idrissi H (2015) Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution. *Construction and Building Mater* 78: 92-101
- [143] Yohai L, Vazquez M, Valcarce MB (2013) Phosphate ions as corrosion inhibitors for steel in chloride rich environments. *Electrochim Acta*. 102:88-96
- [144] Song H-W, Saraswathy V, Muralidharan S, Lee CH, Thangavel K (2009) Role of alkaline nitrites in the corrosion performance of steel in composite cements. *J Appl Electrochem* 39(1):15-22

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [145] Muralidharan S, Saraswathy V, Thangavel K, Srinivasan S (2000) Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete. *J Appl Electrochem* 30(11): 1255-1259
- [146] Fei FL, Hu J, Wei JX, Yu QJ, Chen ZS (2014) Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazole quaternary ammonium salt corrosion inhibitor. *Construction and Building Mater* 70: 43-53
- [147] Verbruggen H, Terryn H, Graeve ID (2016) Inhibitor evaluation in different concrete pore solution for the protection of steel rebars. *Construction and Building Mater* 124: 887- 896
- [148] Saraswathy V, Song H-W (2007) Improving the durability of concrete by using inhibitors, *Building and Environment*. *Building and Environment* 42(1): 464-472
- [149] Song HW, Saraswathy V (2006) Analysis of corrosion resistance behavior of inhibitors in concrete using electrochemical techniques. *Metals and Materials International*. 12(4):323-329
- [150] Osial M, Wiliński D (2016) Organic substances as corrosion inhibitors for steel in concrete—An overview. *J Building Chemistry* 1: 42-53
- [151] Ormellese M, Bolzoni F, Goidanich LS, Pedefferri MP, Brenna A (2011) Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures. Part 3—Migration of inhibitors into concrete. *Corros Engin Sci Tech* 46(4): 334-339
- [152] Dariva CG, Galio AF. *Corrosion Inhibitors-Principles, Mechanisms and Applications*. In: Aliofkhazraei M, editor. *Developments in Corrosion Protection*. UK: InTech; 2014. pp. 365-380.
- [153] Shi W, Wang T-Z, Dong Z-H, Guo XP (2017) Application of wire beam electrode technique to investigate the migrating behavior of corrosion inhibitors in mortar. *Construction and Building Mater* 134: 167-175
- [154] Liu JZ, Zhao D, Cai JS, Shi L, Liu JP (2016) Aryl aminoalcohols as corrosion inhibitors for carbon steel in chloride-contaminated simulated concrete pore solution. *Intl J Electrochem Sci* 11: 1135-1151
- [155] Xu C, Jin WL, Wang HL, HT W, Huang N, Li ZY, Mao JH (2016) Organic corrosion inhibitor of triethylenetetramine into chloride contamination concrete by electro-injection method. *Construction and Building Mater* 115: 602-617

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [156] Paredes MA, Carvallo AA, Kessler R, Virmani YP, Sagues AA. Corrosion Inhibitor in Concrete—Second Interim Report, Federal Highway Administration, Department of Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete: A Review 2010; p. 345.
- [157] Ormellese M, Perez EA, Raffaini G, Ganazzoli F, Lazzari L (2010) Inhibition mechanism in concrete by organic substances: An experimental and theoretical study. *J Mater Sci Engin* 4(10): 66-77
- [158] Wombacher F, Maeder U, Marazzani B (2004) Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors. *Cement and Concrete Res* 26(3):209-216
- [159] Soylev TA, McNally C, Richardson M (2007) Effectiveness of amino alcohol-based surface applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete. *Cement and Concrete Res* 37(6):972-977
- [160] Jamil, HE, Shrirri A, Boulif R, Bastos C, Montimor MF, Ferreira MGS (2004) Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. *Electrochim Acta* 49(17-18): 2753-2760
- [161] Olsson C-OA, Agarwal P, Frey M, Landolt D (2000) An XPS study of the adsorption of organic inhibitors on mild steel surfaces. *Corros Sci* 42(7):1197-1211
- [162] Ormellese M, Lazzari L, Goidanich S, Fumagalli G, Brenna A(2009) A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corros Sci* 51(12):2959-2968
- [163] Brown MC, Weyers RE, Sprinkel MM (2001) Effects of corrosion-inhibiting admixtures on material properties of concrete. *ACI Mater J* 98(3):240-250
- [164] Heren Z, Olmez H (1996) The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of Portland cement. *Cement and Concrete Res* 26(5): 701-705
- [165] Liu Z, Miao C, Zhou W, Liu J (2008) Maintenance and improvement of durability of reinforced concrete using migrating corrosion inhibitors. *J Chinese Ceramic Soc* 36(10):1497-1500
- [166] Jamil HE, Shrirri A, Montemor MF, Ferreira MGS (2005) Corrosion behavior of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. *Cem Compos* 27: 671-678
- [167] Ann KY, Jung HS, Kim HS, Kim SS, Moon HY (2006) Effect of calcium-nitrite based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. *Cen Concrete res* 36: 530-535

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

- [168] Zheng H, Li W, Ma F, Kong Q (2012) The effect of a surface applied corrosion inhibitor on the durability of concrete. *Construction and Building Mater* 37: 36-40
- [169] Criado M, Monticelli C, Fajardo S, Gelli D, Grassi V, Bastidas JM (2012) Organic corrosion inhibitor mixtures for reinforcing steel embedded in carbonated alkali-activated fly ash mortar. *Construction and Building Materi* 35: 30-37
- [170] Prieto MI, Cobo A, Rodríguez A, Gonzalez MN (2014) The efficiency of surface-applied corrosion inhibitors as a method for the repassivation of corroded reinforcement bars embedded in ladle furnace slag mortars. *Construction and Building Mater* 54:70-77
- [171] Cabrini M, Fontana F, Lorenzi S, Pastore T, Pellegrini S (2015) Effect of organic inhibitors on chloride corrosion of steel rebars in alkaline pore solution. *Journal of Chemistry*. 2015: 521507-521517
- [172] Monticelli C, Frignani A, Trabanelli G (2000) A study on corrosion inhibitors for concrete application. *Cement and Concrete Res* 30(4): 635-642.
- [173] Elsener B, Buechler M, Stalger F, Böhni H (2000) Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 2. Inhibitor as repair strategy. *Corrosion*. 56(7):727-732.
- [174] Bavarian B, Reiner L (2003) Migrating corrosion inhibitor protection of steel rebar in concrete. *Materials Performance* 42(2): 3-5
- [175] Thangavel K, Muralidharan S, Saraswathy V, Quraishi MA, Song H-W(2009) Migrating vs admixed corrosion inhibitors for steel in Portland, Pozzolana and slag cement concretes under macro cell condition. *Arab J Sci Engin* 34 (2C): 81-93
- [176] Pryor MJ, Cohen M (1951) The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium orthophosphate. *J Electrochem Soc* 98: 263-272
- [177] Thomas JGN (1970) Uptake of Phosphate Ions by Oxide Films on Mild Steel. *British Corros J* 5: 41-45
- [178] Ogura K, Fujishima A, Nagae Y, Honda K (1984) Photoacoustic spectroscopy of the passive film on iron. *J Electroanal Chem and Interfacial Electrochem* 162: 241-250
- [179] Lumsden JB, Szklarska-Smlalowska Z (1978) The Properties of Films Formed on Iron Exposed to Inhibitive Solutions. *Corrosion* 34: 169- 176
- [180] Boffardi B (1993) The chemistry of Polyphosphates. *Materials performance* 32: 50-53.

CHAPITRE I Section III : Étude bibliographique sur la corrosion des aciers dans le béton

[181] Mackoul LJ (1986) The mechanism of corrosion inhibition by phosphate based cooling system corrosion inhibitors. Corrosion 42: 233-235.

[182] G. Saha, N. Kurmaih. A. Srhiri, N. Hajjaji, W. Qafsaoui, B. Trachli, H. Takenouti, Leece, The Mechanism of corrosion inhibition by phosphate-based cooling system corrosion inhibitors, Séminaire inhibiteur de corrosion et traitements des eaux, 30 et 31/10/2001.Paris.France

CHAPITRE II

Méthodes d'études expérimentales

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

Introduction

L'interface métal solution corrosif est un système complexe, chaque méthode, suivant les hypothèses sur lesquelles elle est fondée, apporte sa contribution à l'étude du processus. Ce chapitre donne un bref exposé de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude à savoir :

- La gravimétrie qui est une méthode de mesure directe.
- Les techniques électrochimiques qui sont utilisées pour étudier l'interface métal/électrolyte ;
- Les analyses de surface qui sont employées pour déterminer la composition du film inhibiteur. Elles permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

1. La gravimétrie

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Sa mise en œuvre est simple et ne nécessite pas un appareillage complexe. On peut calculer la vitesse de corrosion directement. Mais, elle ne permet pas d'élucider les mécanismes du processus de corrosion [1].

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par l'expression suivante :

$$W = \Delta m / t S \quad (\text{II.1})$$

2. Méthodes d'analyses électrochimiques

L'étude du comportement électrochimique des matériaux, et l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion ont été réalisées en faisant appel aux méthodes électrochimiques :

*Stationnaires classiques : suivi du potentiel libre en fonction du temps (OCP), mesure de la résistance de polarisation (R_p) et le tracé des courbes de polarisation.

*Transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimiques.

2.1. Suivi du potentiel libre en fonction du temps

Le potentiel libre est également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos [2]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [3]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence.

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [4]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [5-6]

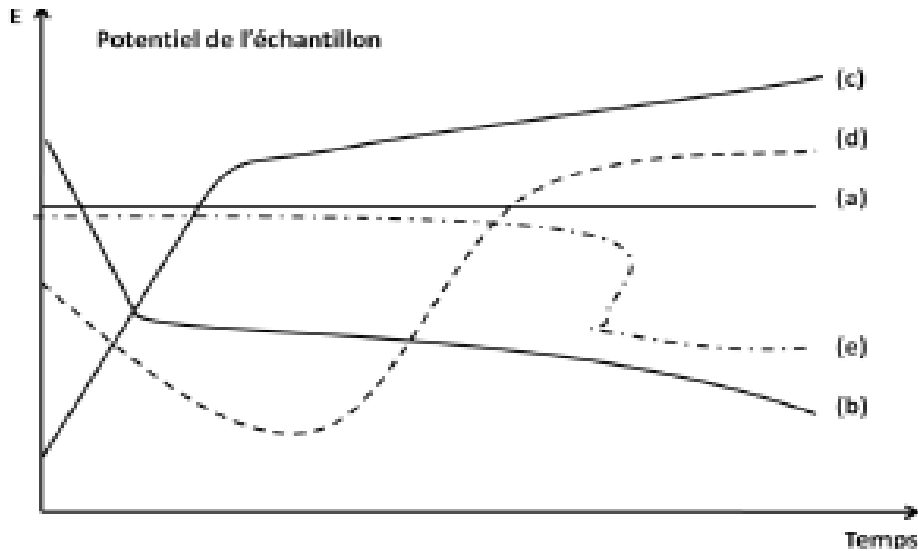


Figure 1. Schéma de suivi du potentiel [7]

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (Figure 1) où :

- a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- c) le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [4].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [8]. La valeur du potentiel libre donne la valeur du potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

2. 2. Tracés des courbes de polarisation

La méthode consiste à appliquer à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et en mesurant le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le courant mesuré en

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

fonction du potentiel, donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions mis en jeu sur la surface d'électrode, caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu corrosif, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur... En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [6]. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire ($i=f(E)$) ou logarithmiques $\log i=f(E)$ [4].

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (figure 2) est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliés à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage.

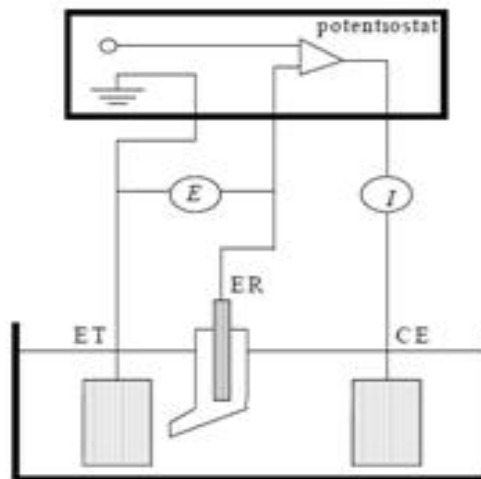


Figure 2. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode ;

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en mm/an) [9]. La détermination de V_{corr} n'a de sens que dans les cas de corrosion uniforme ou de corrosion galvanique si, dans ce dernier cas, il est possible de mesurer ou d'estimer les surfaces anodiques [10].

La mesure de la vitesse de corrosion est équivalente à la détermination de la cinétique de processus électrochimique de corrosion. L'équation fondamentale pour la description d'un processus électrochimique est l'équation de Butler-Volmer. [11] Si les réactions individuelles anodiques et cathodiques sont dues au transfert de charge et le potentiel de corrosion est loin du potentiel d'équilibre des deux réactions individuelles, l'équation de Butler-Volmer peut être appliquée :

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.2})$$

où η est la surtension ($\eta = E - E_{\text{corr}}$), i est le courant mesuré, i_{corr} le courant de corrosion, F la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz, T la température absolue, n et n' le nombre d'électrons transféré, et α et β les coefficients de transfert de charge respectivement anodique et cathodique.

L'équation (II.2) développée par Butler [12-14] est la formule fondamentale de la cinétique électrochimique. Elle met en évidence la grande différence entre une réaction chimique classique et une réaction électrochimique. Dans le cas d'une réaction chimique classique, le seul moyen de faire varier la vitesse de la réaction est de varier la température (Loi d'Arrhenius). Par contre, pour une réaction électrochimique, on voit que le potentiel d'électrode permet de varier la vitesse de la réaction représentée par le potentiel.

Toutefois, son utilisation pour le calcul du courant de corrosion doit être simplifiée. Parmi les formules simplifiées on trouve l'équation de Tafel et l'équation de Stern-Geary.

2.2.1 L'équation de Tafel

Fonder par Tafel [15], il est bien clair que pour des valeurs de surtension η élevées, l'équation (I.11) deviendra :

- pour une polarisation anodique, $\eta \gg \frac{RT}{\beta n' F}$, on obtient :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.3})$$

En introduisant le logarithme sur l'équation (2), on aura :

$$\eta = -\frac{2,303RT}{\alpha F} \log i_{corr} + \frac{2,303RT}{\alpha F} \log i \quad (\text{II.4})$$

-pour une polarisation cathodique, $\eta \gg \frac{RT}{\alpha n F}$,

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.5})$$

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

$$-\eta = -\frac{2,303RT}{\beta F} \log i_{corr} + \frac{2,303RT}{\beta F} \log i \quad (\text{II.6})$$

Les équations (I.4) et (I.6) ont la forme de droite de Tafel :

$$|\eta| = a + b \log i \quad (\text{II.7})$$

où a et b sont les coefficients de Tafel : $a = -\frac{2,303RT}{\alpha F} \log i_{corr}$ et $b = \frac{2,303RT}{\alpha F}$ pour une polarisation anodique, par contre $a = -\frac{2,303RT}{\beta F} \log i_{corr}$ et $b = \frac{2,303RT}{\beta F}$ pour une polarisation cathodique.

L'équation de Butler-Volmer est souvent représentée sous forme de graphes $\log|i|$ en fonction de la surtension η , appelés graphes de Tafel. Ces graphes permettent de mesurer graphiquement le courant de corrosion par extrapolation des deux droites à $\eta = 0V$, et la pente permet de calculer la valeur des coefficients de transfert de charge.

Toutefois, la méthode de Tafel (ou la méthode d'extrapolation des droites de Tafel) présente en pratique des difficultés qui limitent l'intérêt de cette méthode :

- Il est fréquent qu'un processus de transfert de masse ou de recouvrement vienne modifier continûment la vitesse de transfert de charge des réactions partielles.
- De plus la théorie considère qu'en tous points de la caractéristique l'interface est placée dans un état stationnaire.

Expérimentalement cet état ne peut être qu'un compromis qui dépend de la vitesse utilisée pour faire varier le potentiel.

De surcroît, cette méthode connue sous le nom de la première méthode de Stern [16], est destructive de l'interface et nécessite parfois de tracer séparément les courbes anodiques et cathodiques à partir des deux interfaces dont l'état est supposé reproductible. Par ailleurs, les fortes surtensions peuvent réduire les ions H^+ et fragiliser le métal par l'hydrogène.

Ces inconvénients font que cette méthode reste exclusivement une méthode de laboratoire. Cependant, les courbes de polarisation conservent toujours en corrosion, dans le domaine de l'inhibition et dans d'autres domaines, un rôle important pour évaluer le comportement d'un

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

couple métal/ milieu corrosif. Le nombre sans cesse croissant de travaux publiés et qui font appel à cette méthode témoigne de l'importance de ce rôle.

Les difficultés pratiques de cette méthode ont conduit à développer d'autres techniques, ces derniers utilisent une faible polarisation linéaire au voisinage du potentiel de corrosion. C'est le principe de l'équation de Stern et Geary.

2.2.2 L'équation de Stern-Geary

En 1957, Stern et Geary simplifiaient la formule de Butler-Volmer et développaient une équation qui mène au calcul du courant de corrosion i_{corr} .

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \times \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (\text{II.8})$$

où i_{corr} est la densité de courant de corrosion, b_a et b_c les coefficients de Tafel, R_p la résistance de polarisation qui est définie comme étant la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \left(\frac{d\eta_c}{di_c} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \left(\frac{d\eta_a}{di_a} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (\text{II.9})$$

où η_a et η_b sont les surtensions anodique et cathodiques respectivement, i_a et i_c les densités de courant.

Pour mesurer la résistance de polarisation, on impose un incrément ΔE (généralement $\pm 10\text{mV}$) au métal à partir de son potentiel de corrosion et on mesure le courant ΔI correspondant traversant le circuit extérieur.

La relation de Stern-Geary nous permet de déterminer i_{corr} si on connaît b_a et b_c . En pratique les valeurs exactes de b_a et b_c ne sont souvent pas nécessaires, notamment si l'on s'intéresse davantage aux variations de la vitesse de corrosion qu'à sa valeur précise. En effet, les coefficients valent généralement entre 46 et 120 mV et l'incertitude sur la vitesse de corrosion ne dépasse guère un facteur deux, lorsqu'on estime la vitesse de corrosion sans connaître avec précision les valeurs de b_a et b_c [17]

Bien que la polarisation linéaire soit une méthode traditionnelle pour la mesure de R_p , dans quelques circonstances elle s'est avérée incertaine. Plusieurs chercheurs ont pu démontrer qu'une large erreur peut être enregistrée lors de l'estimation de la vitesse de corrosion par la

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

polarisation linéaire [18-22]. La raison principale de cette erreur, est que la valeur expérimentale de R_p contient la contribution des résistances ohmiques, tel que la résistance entre le capillaire de Luggin et l'électrode testée, la résistance de film inhibiteur, etc....

Toutefois l'extrapolation des droites de Tafel, de même que la détermination de la résistance de polarisation R_p , reposent essentiellement sur l'hypothèse que les réactions anodique et cathodique occupent chacune l'ensemble de la surface, c'est à dire à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange.

Cette hypothèse est fautive, car le potentiel de corrosion est un potentiel mixte qui n'est pas un potentiel d'équilibre rédox puisque ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde ou se réduit.

Par comparaison aux deux autres méthodes (l'extrapolation des droites de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation) la spectroscopie d'impédance électrochimique est une bien meilleure technique, car elle est supposée capable de séparer les différents processus électrochimiques de corrosion, et aussi à éliminer les erreurs de mesures due à la résistance de la solution et la résistance de film inhibiteur.

2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non stationnaire basée sur la différenciation des phénomènes réactifs par leur temps de relaxation. Le système électrochimique est soumis à une perturbation de tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable. A chaque fréquence, les différents processus évoluent à des rythmes différents, permettant de les distinguer. Une perturbation sinusoïdale de faible d'amplitude est généralement superposée au potentiel de corrosion ou potentiel de circuit ouvert(OCP):

$$\Delta E = \Delta|E| \sin \omega t \text{ avec } \omega = 2\pi f \quad (\text{II.10})$$

où f est la fréquence (Hz) du signal appliqué.

Cette perturbation induit un courant sinusoïdal ΔI superposé au courant stationnaire I et ayant un déphasage φ par rapport au potentiel:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin (\omega t - \varphi) \quad (\text{II.11})$$

Ces valeurs peuvent être représentées dans le plan complexe:

$$\Delta E = \Delta E_{re} + i\Delta E_{im} \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta I = \Delta I_{re} + i\Delta I_{im} \quad (\text{II.13})$$

L'impédance complexe est définie comme:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z_{re} + iZ_{im} \quad (\text{II.14})$$

L'impédance peut également être représentée par un module $|Z|$ et un déphasage φ :

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{II.15})$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{II.16})$$

Deux types de tracés sont utilisés pour décrire ces relations :

La représentation de Nyquist ($-Z_{im}$ vs Z_{re}) avec la partie imaginaire négative portée au -dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie, et la représentation de Bode ($\log|Z|$ vs $\log \omega$) ou ($\log \varphi$ vs $\log \omega$). Les deux représentations sont employées parce que chacune d'elles a sa force propre. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres électrochimiques à savoir la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t) et les valeurs de la capacité de double couche (C_{dl}). Parfois, les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées. Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes du temps des phénomènes électriques et/ou électrochimiques mises en jeu.

Les mesures d'impédance sont effectuées sur une large gamme de fréquences, typiquement de 100 kHz à 10 mHz en utilisant une tension de signal d'amplitude dans la plage de 5 mV à 50 mV. L'amplitude dépend fortement du système étudié. Pour un système d'électrorevêtement, une valeur classique de 20 mV est choisie pour caractériser les revêtements intacts. Cependant, pour les mesures EIS sur des échantillons rayés, la réponse du métal exposé étant dominante, une perturbation 5 mV est utilisée. Les spectres EIS peuvent être obtenus en combinant un potentiostat avec un analyseur de réponse en fréquence ou avec un amplificateur verrouillable.

2.3.1. Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire

Un système de corrosion (par exemple un contrôle de transfert de charge, un contrôle de diffusion ou un type de mélange) peut présenter différentes caractéristiques dans les spectres EIS. Grâce à l'analyse des données EIS (tracé de Nyquist, tracé de Bode), le mécanisme de

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

corrosion du système peut être identifié. En pratique, les données EIS sont souvent interprétées en termes de circuits électriques équivalents pouvant être utilisés pour décrire les caractéristiques électriques des interfaces électrochimiques [23]. Un simple système de corrosion sous contrôle de transfert de charge, ignorant la polarisation de concentration, peut être décrit par un simple circuit équivalent sur la figure 3 :

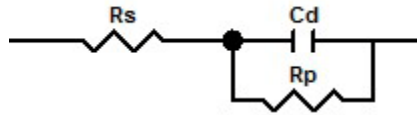


Figure 3. Circuit équivalent

Pour un système de corrosion sous contrôle de transfert de charge, avec une caractéristique de constante de temps. R_s : résistance de la solution entre l'électrode de référence et l'électrode de travail; R_p : résistance à la polarisation; C_d : capacité double couche.

Le module d'impédance, Z , pour le circuit équivalent de la figure 3 peut être exprimé comme suit:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_d} \quad (\text{II.17})$$

Un réarrangement nous donne :

$$Z = \left(R_s + \frac{R_p}{1+a^2} \right) - j \frac{aR_p}{1+a^2} \quad \text{avec } a = \omega C_d R_p \quad (\text{II.18})$$

Si on pose :

$$x = \left(R_s + \frac{R_p}{1+a^2} \right) \quad \text{et} \quad y = \frac{aR_p}{1+a^2} \quad \text{et on élimine le paramètre } a \text{ conduit à:}$$

$$\left(x - R_s - \frac{1}{2}R_p \right)^2 + y^2 = \left(\frac{1}{2}R_p \right)^2 \quad (\text{II.19})$$

C'est une équation de courbe du cercle, le rayon est $R_p / 2$, et le centre du cercle est au point: $(x = R_s + 1/2R_p, y = 0)$. Ainsi, le diagramme de Nyquist pour le circuit est montré dans la figure 4 :

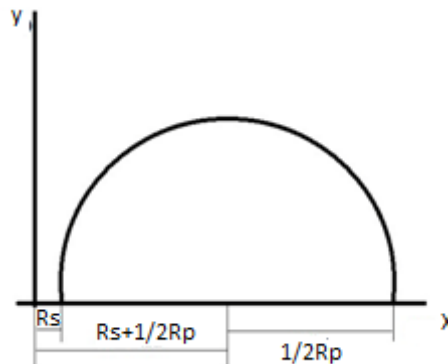


Figure 4. Diagramme de Nyquist pour un système de corrosion simple sous contrôle de transfert de charge.

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

Lorsque $\omega \rightarrow \infty$, $a \rightarrow \infty$, de l'équation (II.19), on obtient: $x = R_s$, $y = 0$

De même Lorsque $\omega \rightarrow 0$, $a \rightarrow 0$, de l'équation (II.19), on obtient: $x = R_s + R_p$, $y = 0$

Lorsque la partie imaginaire atteint sa valeur maximale (angle de phase maximum), la fréquence exprimée par ω_m , est donné par la relation (II.20):

$$\omega_m = 1/CdRp \quad (II.20)$$

Ainsi, les valeurs de R_s , R_p et Cd peuvent être obtenus par l'analyse du diagramme de Nyquist. Et pour le diagramme de Bode peut également être utilisé pour établir les paramètres du circuit équivalent, comme le montre la figure 5. Le nombre de pics représente le nombre de constantes de temps. S'il n'y a qu'un pic dans l'angle de phase du graphe de bode, le système a juste une constante de temps. Deux pics dans l'angle de phase de la courbe de Bode signifie que le système est caractérisé comme deux constantes de temps.

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z| \quad \text{et} \quad R_s + R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z|$$

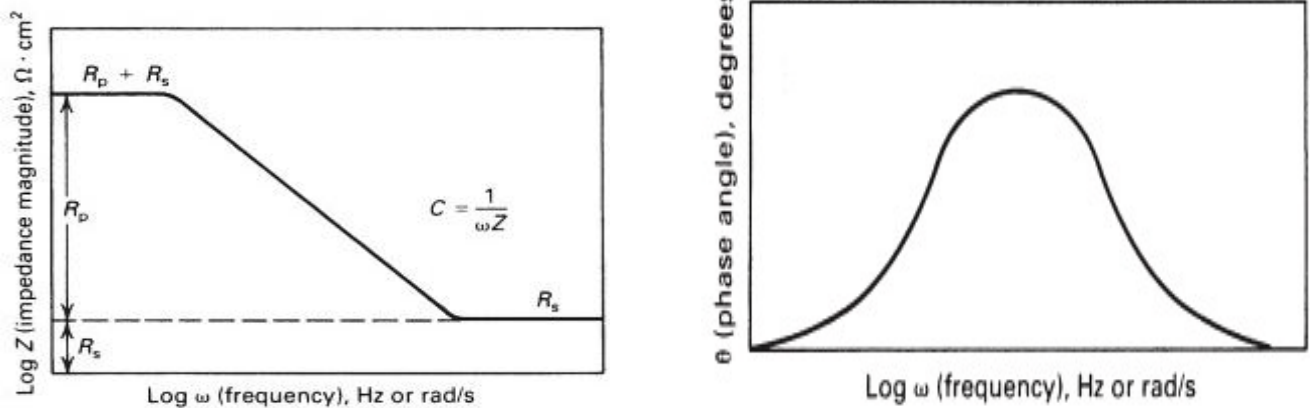


Figure 5. Diagramme de Bode pour un système de corrosion simple sous contrôle de transfert de charge [24]

2.3.2 Système de corrosion pratique

Dans la pratique, les spectres d'impédance offre des déviations par rapport au spectre idéal, ces déviations causent souvent la confusion quand à son interprétation correcte.

Usuellement, il y a trois formes de déviations : (i) le centre de demi-cercle se trouve au dessous de l'axe Z_{re} , (ii) le demi cercle est aplati et (iii) il existe une ou plusieurs boucles inductives à basse fréquence. La Figure 6 décrit ces observations.

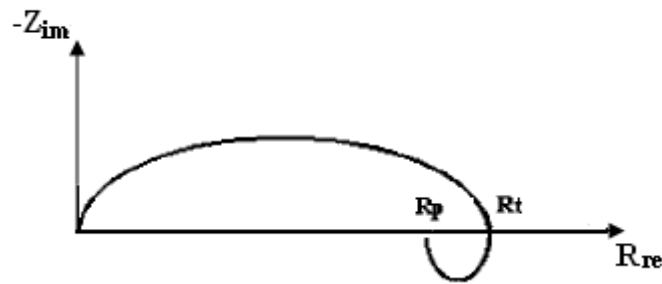


Figure 6. Diagramme de Nyquist pratique.

Les arcs déprimé et aplatis sont souvent observés, mais ne sont pas faciles à expliquer [25]. Une interprétation commune pour ce type de spectre est basée sur la supposition de dispersion des fréquence ou des constantes de temps d'après Cole et Cole [26]. Epelboin et al [27,28] ont adopté la même analyse. Lorenz et Mansfeld [18] voient que cette interprétation a des limitations et suggèrent une autre interprétation basée sur la séparation des constantes de temps. D'un autre côté, Roberge et al [29] attribuent la dépression du demi cercle à la corrosion localisée. Cependant Orazem et al [30] proposent plusieurs autres méthodes qui peuvent ajuster la dépression et l'aplatissement des arcs. Cette polémique, permet de suggérer qu'une analyse soignée doit se faire pour interpréter correctement les données d'impédance pour chaque système individuel de corrosion.

Mansfeld et Kendig [34] ont, estimé la dépression des arcs par l'introduction d'un exposant α dans l'équation

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{(1 + j.\omega.C_{dc}.Z_F)^\alpha} \quad (\text{II.21})$$

Toutefois, l'utilisation de l'exposant α dans l'équation (II.21) est uniquement une description formelle du spectre expérimental et son interprétation physique n'est pas entièrement claire [66].

Pour l'estimation du taux de corrosion à partir du spectre d'impédance, il est nécessaire de déterminer la résistance de polarisation R_p , ou la résistance de transfert de charge R_t . Selon Epelboin et al [61,67] R_t peut être avantageusement utilisé à la place de R_p dans l'équation de type Stern, il détermine R_t par l'intersection de spectre avec l'axe des réelles, comme le montre la Figure I.6.

Cependant, Lorenz et Mansfeld [18] rappellent que la méthode utilisée par Epelboin et al présentent certaines limitations et suggèrent une autre méthode pour la détermination de R_t , comme le montre la Figure 7.

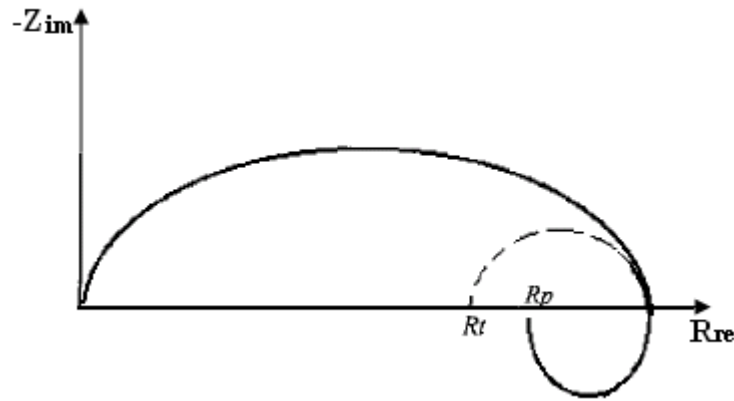


Figure 7. Méthode de la détermination de R_t et de R_p selon Lorenz et Mansfeld.

La valeur de R_t obtenue par cette méthode est inférieure à celle de R_p .

Bien qu'il existe une controverse, la résistance de transfert de charge R_t est souvent utilisée en pratique pour estimer le courant de corrosion par le biais de l'équation de Stern-Geary [68]

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \approx \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_t} \quad (\text{II.22})$$

2.3.3. L'ambiguïté dans l'interprétation de la SIE

La SIE montre ses avantages dans l'étude de la corrosion et dans plusieurs problèmes d'électrochimie. Une de ces ambiguïtés est l'interprétation, qui est analysé en détail par Orazem et al [30].

Plusieurs investigateurs ont discuté l'ambiguïté inhérente à choisir un model approprié pour interpréter (simuler) les spectres d'impédance [30,35]. Il a été mis en point que certains models plausibles puissent être capables d'ajuster les données requises. La situation vraie du système peut être différente du modèle suggéré qui serait le plus simple pour simuler le système pratique. Donc l'identification des modèles exige des informations additionnelles et l'amélioration des possibilités d'identification du modèle est particulièrement importante [30].

La SIE comme d'autres techniques ne peut être considéré comme étant autonome. Le développement des modèles appropriés exige une connaissance en chimie et en physique

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

suffisante pour proposer les modèles raisonnables et l'information préalable ou nouvelle est suffisante pour permettre aux chercheurs de rejeter les modèles insatisfaisants, et un arrangement des caractéristiques des valeurs mesurées à employer pour la comparaison des modèles. Pour cette raison, comme toute autre méthode, la SIE doit s'appliquer avec précaution, et une connaissance antérieure du comportement du système est nécessaire. D'ailleurs, l'expérience aussi bien que les résultats théoriques, établis dans un système se corrodant, ne peut être généralisé et appliquée à d'autres systèmes sans un grand soin [18].

3. Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB/EDX)

La Figure.8 montre un diagramme schématique des principaux composants du MEB.

Généralement, un faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (situé en haut de la colonne de l'instrument MEB). Ce faisceau d'électrons se déplace à travers une série de champs électromagnétiques et de lentilles, qui focalisent le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Pour un fonctionnement stable, un vide poussé est normalement essentiel pour le MEB. Si le MEB contenait un gaz, le faisceau d'électrons pourrait réagir avec lui, en ionisant le gaz avec la possibilité qu'il puisse réagir à la fois avec la source du faisceau d'électrons causant le grillage et contaminant l'échantillon.

L'interaction entre le faisceau et la surface de l'échantillon entraînera l'émission d'électrons et de photons. Les électrons émis comprennent les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires, tandis que les photons émis comprennent les rayons X qui peuvent être utilisés pour l'analyse élémentaire. Différents détecteurs sont utilisés pour enregistrer ces émissions et la sortie de ceux-ci est traitée pour produire des images / données pertinentes [36]. Les électrons rétrodiffusés sont les plus précieux pour montrer la variation de la composition de surface de l'échantillon analysé [37]. L'électron secondaire est un électron qui s'est échappé de l'échantillon avec une énergie inférieure à 50 eV. Ces électrons fournissent des informations sur la morphologie et la topographie de la surface de l'échantillon.

Si l'échantillon subit une perte nette ou un gain d'électrons, il recevra une charge positive ou négative provoquant une distorsion de l'image et une perte de résolution. De tels effets peuvent être surmontés simplement en mettant un échantillon électriquement conducteur ou en revêtant l'échantillon d'une couche d'or ou de carbone [38].

Le bombardement d'un échantillon avec des électrons de haute énergie produit des rayons X; la longueur d'onde de ces rayons X dépend des éléments présents dans l'échantillon. Un électron dans le faisceau primaire avec une énergie suffisante peut exciter un électron dans

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

une coquille interne de l'un des atomes de l'échantillon en le faisant quitter complètement l'atome ou passer à un niveau d'énergie inoccupé plus élevé. Le trou résultant de ce processus peut être rempli par un électron externe (énergie supérieure), un photon X est émis d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux coques atomiques et est donc caractéristique de l'atome à partir duquel le photon a été émis. C'est la base de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), qui est souvent utilisée avec le MEB [38].

L'EDX est une technique utile pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique de l'échantillon. L'EDX peut être utilisé pour l'analyse ponctuelle dans laquelle le faisceau d'électrons est positionné avec précaution sur un point d'intérêt sur la surface de l'échantillon. En outre, il peut être utilisé pour l'analyse de la zone sélectionnée ainsi que pour les balayages de ligne.

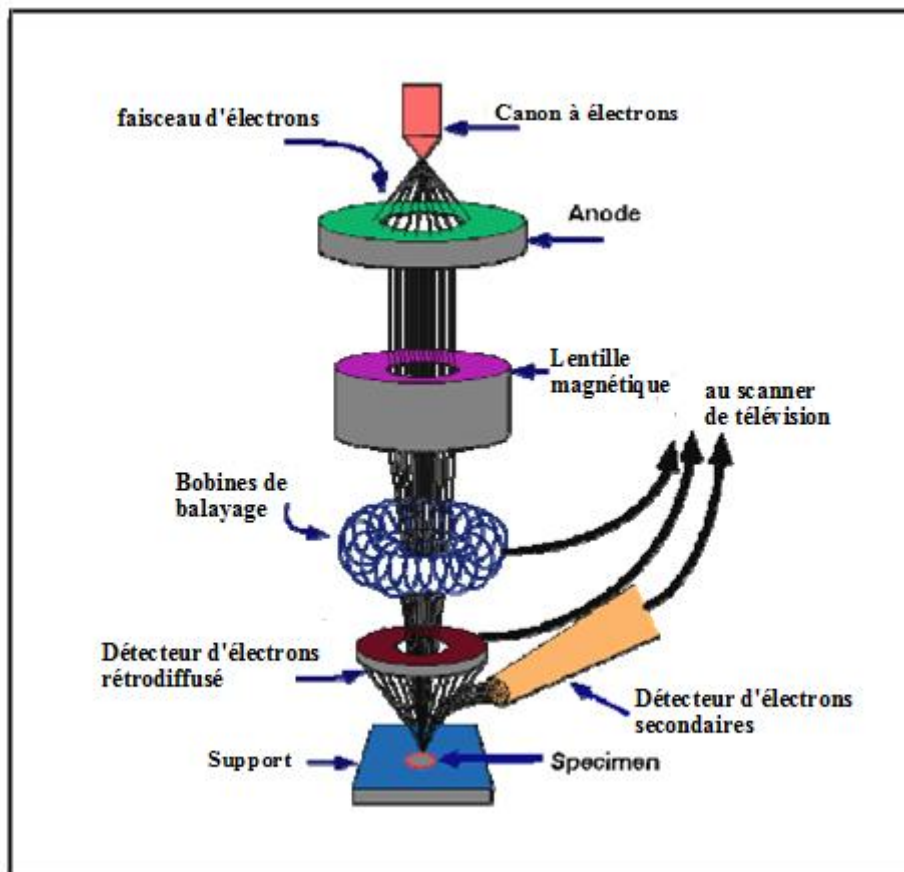


Figure 8. Diagramme schématisé des composants majeurs du MEB [39]

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

Références

- [1] O. Benali, Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides. Thèse de doctorat en chimie.2007. Université de Tlemcen. Algerie
- [2] Audisio, S., Mazille, H., Sinicki, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984;
- [3] Keddou, M., Oltra, R., Duret-Thual C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In Normand, B., Pebere, N., Richard, C., Wery, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445- 482, ISBN 2-88074-543-8, 2004;
- [4] Keddou, M., Millet, J.P. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In Beranger, G., Mazille, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier,139-160, ISBN 2-7462-0466-5, 2002.
- [5] C. Mendibide Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 179pp, N° 05 ISAL 0039, 2003.
- [6] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet JP, Normand B (2005) Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochim Acta* 51: 1076-1084
- [7] Millet, J.P. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In Audisio, S., Beranger, G., Derrien, F., Moran, F., Tache, G., Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 617-632, ISBN 978-2-88-074-833-3, 2010.
- [8] S.R. Pech, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, 2006;
- [9] B. Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse Génie De Matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 164pp, N° 02 ISAL 0103, 2002;
- [10] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion utilisée dans les liquides de refroidissement .2013. Thèse doctorat INSA Lyon. France

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

- [11] S. Merah, Utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par quelques indicateurs coloré. Mémoire magister. 2007. Université de Tlemcen. Algerie
- [12] Butler JA (1924) Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force. *Tran. Farad. Soc.* 19: 729-733
- [13] Butler JA, Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes. *Tran. Farad. Soc* 19: 734-739
- [14] M.Volmer et T.Erdey-Gruz, *Zeitschrift, International journal of research in physical chemistry and chemical physics Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung The theory of hydrogen overvoltage Fuer Physikalische.Chimie*, A150(1930)203.
- [15] Z.Tafel, Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Physik. Chem.*, 50(1905)641
- [16] J.Barralis et G.Maeder, *Metallurgie, Ed. Communications Actives*, Paris, 1982.
- [17] D.Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 1993.
- [18] Lorenz W, Mansfeld F (1981) Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corros. Sic.* 21: 647-672
- [19] Mansfeld F (1976) The Effect of Uncompensated IR-Drop on Polarization Resistance Measurements. *Corrosion* 32: 143-146
- [20] Randy R, Jones DA (1976) Analysis of Errors in Measuring Corrosion Rates by Linear Polarization. *Corrosion* 32: 127
- [21] F.Mansfeld, *Technical Note: Concerning the Display of Impedance Data*. *Corrosion*, 44(1988)856.
- [22] Y. T. Tan, B.Kinella et S. Bailey, An experimental comparaison of corrosion rat measurment techniques : weight loss measurment,linear polarisation, électrochimecal impedance spectroscopy and electrochimecal noise analysis, *Corrosion and Prevention* 95, Australian corrosion Association, perth, 1995.

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

- [23] Macdonald DD (2006) Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta* 51: 1376-1388
- [24] Robert Winston Revie, Herbert Henry Uhlig. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering.* (2008) 490
- [25] Williams DE, Asher J (1984) Measurement of low corrosion rates: Comparison of A.C. impedance and thin layer activation methods. *Corros. Sci.* 24: 185-196
- [26] Cole KS, Cole RH (1941) Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J.Chem.Phys.* 9: 341-351
- [27] Epelboin IE, Kedam M (1970) Faradic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance. *J. Electrochem. Soc.* 117(1970)1052- 1056
- [28] Epelboin IE, Kedam M, Tacknouti H (1972) Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *J. Appl. Electrochem.* 2: 71-79
- [29] Roberge PR, Haliop E, Sastri VS (1992) Corrosion of Mild Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Analysis. *Corrosion* 48: 447-454
- [30] Orazem ME, P.Agrawal P, Garcia-Rudio LH (1994) Critical issues associated with interpretation of impedance spectra. *J. Electroanal. Chem.* 378: 51-62
- [31] Mansfeld F, Kendig MW (1985) *Technical Note: Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys.* *Corrosion* 41: 490-492
- [32] F.Mansfeld et W.Lorenz, *Electrochemical Impédance Spectroscopy: Application in Corrosion and Technology,* In *Technique for Characterisation of Electrodes and Electrochemical Processes,* Ed Ravi Varma et J.R.Selman, John Wiley et Fils, 1991.
- [33] A.Caprani, I.Epelboin, Ph.Marell et h.Taknouti, Pro.4 th.Eur.Symp.Corros.Inh, Ferrara,(1975)517.
- [34] Silverman DC, Carrico JE (1988) Electrochemical Impedance Technique — A Practical Tool for Corrosion Prediction. *Corrosion* 44: 280-287
- [35] Macdonald JR (1987) Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 223: 25-50
- [36] Goldstein JI , et. al., *Scanning Electron Microscopy and X-RayMicroanalysis* 3rd ed. 2003: Springer, New York.,

CHAPITRE II: Méthodes d'études expérimentales

[37] P.J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*. 3rd ed. 2001, London, UK: Taylor & Francis Inc.,

[38] Watt, I. M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2nd ed.1997, Cambridge, UK: Cambridge University Press.

[39] S.G. Al-Subai Corrosion resistance of austenitic stainless steel in acetic acid solution containing bromid ions. Thèse soumise à l'Université de Manchester pour le diplôme de Docteur en Philosophie (PhD) Faculté de génie et de sciences physiques.2011.UK.

CHAPITRE III

Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier
C38 dans HCl 1 M par le
polyéthylèneimine méthylène acide phosphonique

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

1. Introduction

L'étude des inhibiteurs de corrosion organique est un domaine de recherche intéressant en raison de son utilité dans diverses industries. Les acides sont largement utilisés dans diverses industries pour le décapage des alliages ferreux et des aciers. En raison de leur nature agressive, les inhibiteurs sont couramment utilisés pour réduire leur attaque sur le métal du substrat. Notons que la plupart des inhibiteurs de corrosion rapporté dans la littérature sont des composés organiques contenant O, N, S et P [1-14] dans leurs structures.

Les fonctions phosphoriques sont considérées comme le groupe chimique le plus efficace contre le processus de corrosion [14]. Les acides phosphoniques organiques et les dérivés de phosphonate ont été utilisés avec succès comme inhibiteurs de corrosion dans de nombreuses applications pratiques. Divers travaux [16-26] sont relatifs à l'étude de ces inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium, le cuivre et l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique, nitrique et sulfurique, dans des solutions saline et même dans des solutions simulant le béton. Des résultats encourageants ont été obtenus par ces composés.

Les phosphonates sont des molécules caractérisées par la présence du groupe CPO_3H_2 . En raison de ses propriétés bénéfiques, notamment sa bonne solubilité et sa bonne stabilité dans le milieu aqueux, il est ajouté aux agents de nettoyage pour agir comme agents d'isolation minérale efficaces, en plus de l'application généralisée du traitement des eaux usées, et dans le refroidissement industriel des opérations d'eau bouillante.

L'acide aminophosphonique peut être une molécule attrayante car elle peut être utilisée dans une large gamme de domaines. La caractéristique la plus importante de ces composés est leur fragment moléculaire N-C-P qui les définit largement comme des analogues d'acides aminés, dans lequel le groupe carboxylique est remplacé par un acide phosphonique (Figure 1).

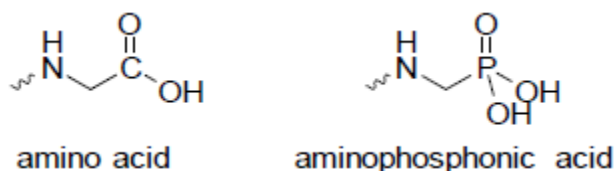


Figure 1. Similitude entre les acides aminés et les acides aminophosphoniques

Cette similitude donne à l'acide aminométhylphosphonique des applications biologiques dans les domaines de santé et l'agriculture. De plus, il s'agit d'un acide organique moyennement

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

faible avec une valeur de pKa de 0,5 et sa toxicité est inférieure à celle du glyphosate, sa source principale.

Les acides aminométhylphosphoniques et leurs dérivés ont plusieurs applications. Ils peuvent réduire et arrêter la corrosion et ainsi protéger l'électrodéposition ou le placage chimique. Les pesticides et les herbicides sont un autre domaine où les acides aminométhylphosphoniques sont efficaces. Ils sont utilisés comme décontaminateur de l'eau afin d'éliminer certaines molécules micropolluantes dangereuses. Ses deux fonctions hydroxyles liées à l'atome de phosphore peuvent facilement être connectées à un métal et le chélater. Cette propriété permet de réaliser une absorption de gaz, notamment du CO₂, pour générer du MOF et extraire sélectivement du métal à partir d'une phase solide ou liquide, notamment pour le plomb [27].

Les acides aminométhylphosphoniques sont aussi d'excellents agents séquestrant pour l'électrodéposition, le placage chimique, le dégraissage et nettoyage. Il a été montré que les acides pipéridin-1-ylphosphoniques (PPA) et (4- phosphono-pipérazin-1-yl) phosphoniques (PPPA) sont utilisés pour réduire la corrosion du fer dans un milieu NaCl, même si le PPPA est plus efficace que PPA [27] en utilisant la gravimétrie et le tracés des courbes de polarisation comme moyen d'investigation.

Dans cette étude, l'influence de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA) sous forme d'un polymère en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M a été étudiée systématiquement par des mesures de perte de masse, des courbes de polarisation potentiodynamique et des techniques analyses de surface (MEB/EDX).

2. Conditions expérimentales

Le polymère d'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique a été synthétisé (voir schéma 1) à partir de Lupasol P (polyéthylèneimine) disponible dans le commerce selon la réaction de Moedrizer-Irani [28].

La synthèse a été réalisée dans de l'eau distillée sous irradiation micro-ondes. Dans un réacteur en quartz, un mélange de polyéthylèneimine (Lupasol P, 80 mmol, 3,44 g), d'acide phosphoreux (80 mmol, 6,68 g) et de solution d'acide chlorhydrique-eau (1: 1) (12 mL) est agité vigoureusement puis irradié (150 W) dans un réacteur à cylindre de verre pendant 1 min. Une solution aqueuse de formaldéhyde (160 mmol) a été ajoutée et irradiée pendant 8 minutes.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Ensuite, la précipitation a été lavée avec de l'eau distillée pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. Finalement, le Lupasol P à modification phosphonique a été lavé trois fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Après séchage, le solide a été davantage pulvérisé pour donner une poudre marron.

La structure et la pureté ont été identifiées et caractérisées par microanalyse élémentaire (Tableau 1) et spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Les spectres ont montré les signaux attendus dus au squelette polyéthylèneimine et au méthylène unités phosphoniques correspondant à la structure proposée (Schéma 1).

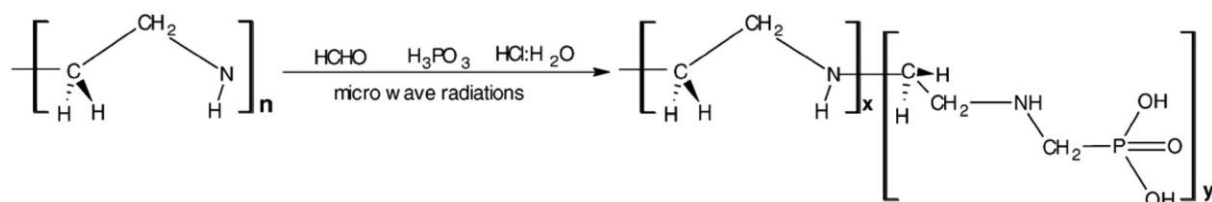


Schéma 1: Synthèse d'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique à partir de Lupasol P

Données spectrales de RMN: RMN ^1H d (ppm): 4,92 (N-CH₂); 2,33 (CH₂-P); 1,6 NH. RMN ^{13}C d (ppm): 82,16 (N-CH₂), 52,1 (CH₂-P). RMN ^{31}P d (ppm): 3,91. La présence d'acide phosphonique a été confirmée par FTIR: le polymère présente des liaisons caractéristiques pour P-O-C à 1050 cm^{-1} , P-OH à 2372 et 2338 cm^{-1} et P=O à 1172 cm^{-1} .

La microanalyse élémentaire suggère la structure en fragment du polymère d'acide phosphonique, correspondant après calcul à $x = 5$ et $y = 9$ (Schéma 1).

Tableau 1 : Microanalyse élémentaire de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique

Microanalyse	%C	%H	%N	%O	%P
trouvé	30.8112	7.6250	13.2519	29.3535	18.9574
Calculé (x 5, y = 9)	30.6631	6.6989	13.5359	29.8342	19.2679

Une solution de HCl 1 M a été préparée à partir de réactif analytique concentré HCl à 37% et d'eau distillée. Cette solution est utilisée comme milieu de corrosion dans cette étude. Notons que la solubilité de l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique est très élevée dans ce milieu.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Pour les mesures de perte de masse (gravimétrie), les expériences ont été réalisées dans la solution de HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteur sur de l'acier au carbone contenant 0,30-0,35% de C, 0,15-0,35% de Si, 0,035% de S, 0,5-1,0% de Mn et 0,035% P.

Des coupons rectangulaires de dimensions 20 mm x 10 mm x 2 mm ont été utilisés. Ils ont été polis successivement avec différents papiers abrasifs jusqu'à grade 1200. Chaque essai a été effectué dans un récipient en verre contenant 100 ml de solution d'essai. Un échantillon d'acier a été complètement immergé dans une position inclinée dans le récipient. Après 4 h d'immersion dans une solution de HCl 1 M avec et sans addition d'inhibiteur à différentes concentrations, l'échantillon a été prélevé, rincé avec de l'eau distillée, lavé avec de l'acétone, séché et pesé. La perte de poids a été utilisée pour calculer le taux de corrosion en milligrammes par centimètre carré par heure ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}^1$).

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes thermostatée à double paroi, l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail. Les polarisations potentiométriques ont été réalisées dans un système de mesure électrochimique (VoltaLab 21) qui comprend un potentiostat PGP201, un ordinateur personnel et un logiciel VoltaMaster4. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire, la surface active étant de $0,5 \text{ cm}^2$.

Les mesures de résistance de polarisation ont été effectuées en appliquant un balayage de potentiel contrôlé sur une petite plage typiquement $\pm 15 \text{ mV}$ par rapport à E_{corr} avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Le courant résultant est tracé linéairement par rapport au potentiel, la pente de ce tracé à E_{corr} étant la résistance de polarisation (R_p). Les densités de courant de corrosion ont été déterminées en extrapolant les régions cathodiques de Tafel des courbes de polarisation potentiodynamique au potentiel de corrosion. Les courbes potentiodynamiques courant-potentiel ont été enregistrées en changeant automatiquement le potentiel d'électrode de -700 à -300 mV avec la même vitesse de balayage ($0,5 \text{ mV s}^{-1}$) sur la même électrode sans aucun traitement de surface. Toutes les expériences ont été réalisées dans une solution fraîchement préparée à des températures constantes.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

L'efficacité inhibitrice P% est déterminée à partir des relations suivantes :

Mesures gravimétriques :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_0}\right) \times 100 \quad (II.1)$$

où W_0 est W_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de l'inhibiteur.

Polarisation linéaire

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R_p}{R'_p}\right) \times 100 \quad (II.2)$$

où R_p et R'_p représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur

Courbes de polarisation :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i'_{corr}}\right) \times 100 \quad (II.3)$$

où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Pour toutes les méthodes, les tests ont été réalisés dans des solutions non désaérées son agitation.

La morphologie des surfaces des échantillons avant et après ajout d'inhibiteur de PEIMPA dans le milieu 1 M HCl après 1 jour d'immersion a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) Quanta 200 FEG couplé à l'analyse EDX.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

3. Résultats et discussion

3.1. Mesures Perte de masse (gravimétrie)

La technique la plus simple, la plus pratique et la plus largement utilisée pour surveiller la corrosion des échantillons de métaux et leur inhibition est la technique gravimétrique (perte de masse) [29-33]. Papavinasam et al. [34] ont affirmé que la mesure de la perte de poids combinée à la caractérisation des piqures constitue la technique la plus fiable pour surveiller la corrosion des métaux. Au moins trois mesures répétées pourraient être effectuées pour le même test de telle sorte que l'écart type calculés pour les données présentées serait au moins dans l'intervalle de confiance de 95% [35] tandis que les valeurs aberrantes pourraient être écartées selon les tests de statistiques. La méthode de perte de poids est également utile car elle fournit un moyen direct d'évaluer le degré de couverture de surface à partir du taux de corrosion ou de l'efficacité d'inhibition. Habituellement, un coupon de métal pré-pesé est immergé dans une solution d'essai (généralement simulée en utilisant de l'acide avec et sans l'inhibiteur de corrosion) pendant un intervalle de temps choisi, t . Il est ensuite récupéré, nettoyé et repesé.

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par l'expression suivante :

$$V_{\text{corr.}} = \Delta m / t \cdot S \quad (\text{II.4})$$

$V_{\text{corr.}}$ est exprimé en $\text{mg.cm}^2.\text{h}^{-1}$.

Les mesures gravimétriques de l'acier C38 dans une solution aqueuse de HCl 1M en absence et en présence de diverses concentrations de PEIMPA étudiées ont été déterminées après 4 h d'immersion à 30°C.

Le tableau 2 donne les valeurs des taux de corrosion et le pourcentage d'efficacité d'inhibition calculé à partir des mesures de perte de masse pour différentes concentrations de PEIMPA.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Tableau 2 : Taux de corrosion et efficacité d'inhibition de PEIMPA à différentes concentrations dans HCl 1M

Conc.(ppm)	$V_{\text{corr.}}$ (mg.cm ² .h ⁻¹)	P (%)
HCl 1 M	0.703	-----
100	0.195	72.15
200	0.120	82.93
300	0.104	85.07
400	0.093	86.69
500	0.069	90.11

L'inspection de ce tableau montre que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

La concentration optimale requise pour atteindre cette efficacité est de 500 ppm. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par l'inhibiteur étudié peut être expliquée en termes d'adsorption sur la surface métallique. On suppose généralement que l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal / solution constitue la première étape du mécanisme d'inhibition dans les milieux agressifs.

Ce composé peut être adsorbé sur la surface métallique par l'interaction entre une paire d'électrons d'hétéroatomes et la surface métallique. Ce processus est facilité par la présence d'orbitales libres d de faible énergie dans l'atome de fer, comme observé dans le groupe des métaux de transition. De plus, la formation d'espèces protonées chargées positivement dans des solutions acides facilite l'adsorption du composé sur la surface métallique par des interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface métallique [36].

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

3.2. Courbes de polarisation

La figure 2 montre les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M (solution blanc) et en présence de différentes concentrations (100 ppm-500 ppm) de PEIMPA. On remarque d'après cette figure qu'avec l'augmentation des concentrations de PEIMPA, les courants anodique et cathodique ont été réduits. Ce résultat montre que l'ajout d'inhibiteur de PEIMPA inhibe la dissolution anodique et retarde également la réaction d'évolution de l'hydrogène. Nous notons que le potentiel de corrosion varie légèrement après l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations.

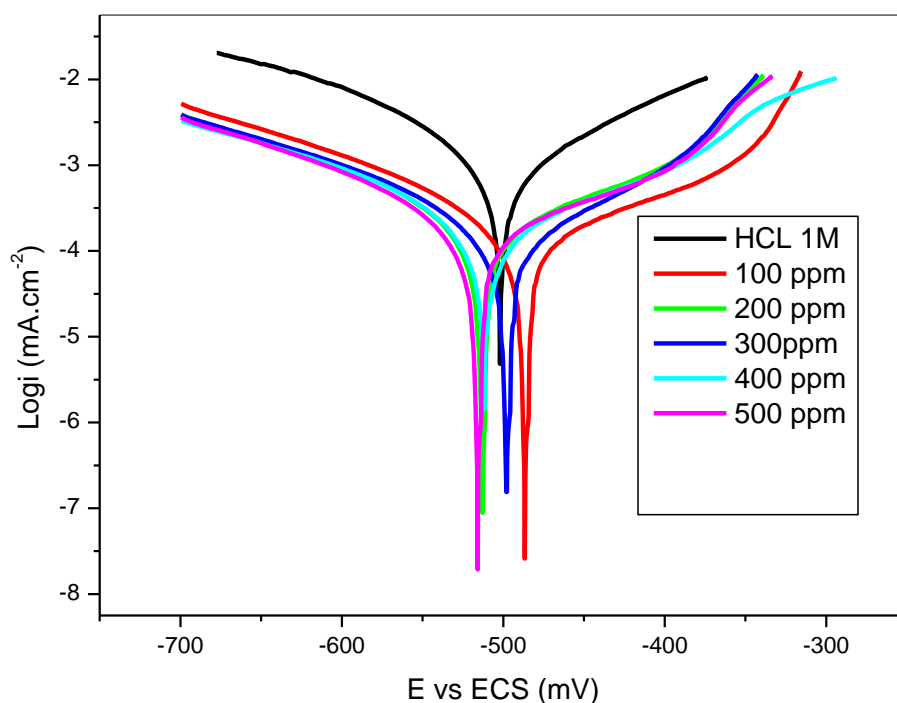


Figure 2. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de PEIMPA à 30 ° C.

Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes et des expériences ayant trait aux mesures de la résistance de polarisation linéaire ainsi que l'efficacité inhibitrices sont données dans le Tableau 3.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Tableau 3 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de l'acier dans HCM 1M en présence du PEIMPA à différentes concentrations à 30°C.

Conc. (ppm)	$E_{\text{corr vs SCE}}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	R_p (Ω.cm ²)	b_c (mV dec ⁻¹)	$P(i_{\text{corr}})$ (%)	$P(R_p)$ (%)
Blanc	-501	1.94	12.98	156	---	---
100	-486	0.567	68.13	143	70.77	80.94
200	-512	0.359	73.54	146	81.49	82.34
300	-497	0.343	81.77	186	82.31	84.12
400	-511	0.336	99.04	134	82.68	86.89
500	-515	0.302	104.50	153	84.43	87.57

Le tableau 3 montre qu'une augmentation de la concentration en inhibiteur conduit à une plus grande efficacité d'inhibition. Il ressort des résultats que les valeurs i_{corr} diminuent considérablement en présence d'inhibiteur et que la diminution maximale coïncide avec la concentration optimale d'inhibiteur. La technique de polarisation linéaire a été réalisée dans une solution de HCl 1M avec différentes concentrations de PEIMPA. Les valeurs de résistance de polarisation (R_p) correspondantes de l'acier au carbone en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur sont également données dans le tableau 3. Il est apparent que R_p augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Le pourcentage d'inhibition (P%) calculé à partir des valeurs de R_p est également présenté dans le tableau 3. Nous remarquons que P% augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint 87% à 500 ppm. On remarque que l'efficacités d'inhibition de PEIMPA obtenues par polarisation potentiodynamique et par la méthode de résistance à la polarisation linéaire sont en bon accord.

On peut également constater sur la figure 2, dans la branche anodique, qu'en présence de PEIMPA à toutes les concentrations, deux portions linéaires sont observées. Lorsque les potentiels anodiques augmentent, le courant anodique augmente à une pente de ba_1 dans la région à faible potentiel de polarisation. Après avoir traversé un certain potentiel E_u , le

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

courant anodique augmente rapidement et se dissout à une pente de ba_2 dans la région de polarisation élevée. Ce comportement est largement documenté pour le fer dans les solutions acides [37-40]. L'augmentation rapide du courant anodique après E_u peut être due à la désorption des molécules de PEIMPA adsorbées sur l'électrode. Cela signifie que le mode d'inhibition de PEIMPA dépend du potentiel de l'électrode. Dans ce cas, le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme une inhibition de la corrosion de l'interface associée à la formation d'une couche bidimensionnelle d'espèces inhibitrices adsorbées à la surface de l'électrode [41]. Notons que le potentiel E_u est également noté E_1 dans l'article de Bartos et Hackerman [37] et par E_d dans les travaux de Bentiss et al [42].

De plus La figure 2 montre également qu'à des potentiels supérieurs à E_{corr} , le PEIMPA affecte la réaction anodique. Ce résultat indique que PEIMPA présente à la fois un effet d'inhibition anodique et cathodique.

3.3. Isotherme d'adsorption

On pense généralement qu'un inhibiteur de corrosion organique fonctionne par adsorption sur une surface métallique et par formation de film (s) ou couche (s) de protection mince (s) qui «recouvrent» la surface métallique du milieu agressif. La nature de l'interaction entre le film formé et la surface métallique peut être expliquée à l'aide d'isothermes d'adsorption. Cela implique l'utilisation de graphiques appropriés pour déterminer certains paramètres (en fonction du modèle) qui fournissent des informations utiles pour prédire ce qui se passe au niveau de la couche adsorbée. L'adsorption implique l'adhésion (ou la concentration) d'atomes, de molécules ou d'ions à la surface d'une substance, le plus souvent un solide.

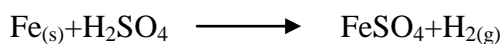
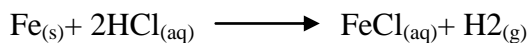
La surface à laquelle la molécule ou l'atome adhère s'appelle l'adsorbant tandis que la molécule ou l'atome lui-même s'appelle l'adsorbat. Par conséquent, le phénomène d'adsorption est essentiellement une attraction des espèces adsorbées sur la surface de l'adsorbant. La concentration préférentielle des molécules d'adsorbat à proximité de la surface de l'adsorbant provient de la nature insaturée des forces de surface de l'adsorbant. Verma et al. [43] pense que l'adsorption des inhibiteurs de corrosion peut être considérée comme un processus de substitution où les molécules inhibitrices dans la phase aqueuse remplacent les molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique.

Le mécanisme par lequel l'adsorption a lieu peut être de nature physique ou chimique, également appelé respectivement physisorption ou chimisorption. L'adsorption physique est

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

associée à une faible liaison de Van der Waals ou à des interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat sous forme neutre ou ionique respectivement. Toutefois, lorsque l'adsorption d'une ou de plusieurs espèces ioniques s'accompagne d'une désorption simultanée d'une espèce ionique équivalente, le phénomène est considéré comme un échange d'ions [44]. L'adsorption physique peut également être considérée comme un processus de condensation dans lequel l'adsorbat se condense sur la surface de l'adsorbant. Cela rend la physisorption réversible puisque les molécules peuvent s'évaporer de la surface dans certaines conditions, processus connu sous le nom de désorption. La physisorption se produit à des températures inférieures ou proches de la température critique de l'adsorbat et peut impliquer la formation de couches multi-moléculaires d'adsorbat sur l'adsorbant. Opposé à la physisorption, le mécanisme d'adsorption chimique implique la formation d'une monocouche de l'adsorbat et se produit à des températures beaucoup plus élevées que la température critique de l'adsorbat. Des liaisons chimiques réelles peuvent se former, ce qui rend la chimisorption irréversible. Les deux processus sont souvent exothermiques et peuvent se produire simultanément dans des conditions appropriées.

La dissolution chimique du métal ou vitesse de corrosion (par exemple le fer) dans un acide (par exemple HCl ou H₂SO₄) peut être illustrée comme suit:



et peut être surveillé par [45]:

- * la détermination de la masse de Fe (s) perdue après la dissolution à un moment donné par la technique de perte de masse;
- * la détermination des changements d'activité ou le potentiel électrochimique de la solution par des mesures électrochimiques;
- * la mesure du volume d'hydrogène gazeux dégagé au cours du temps par la technique gazométrique;
- * la détermination de la quantité de Fe (s) lessivé dans la solution par spectroscopie d'absorption atomique (AAS), et ainsi de suite.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier est proportionnelle au rapport de la fraction de sites occupés θ et de celle du ceux non occupées $(1-\theta)$. Le taux de recouvrement θ évalué à partir des techniques électrochimiques est largement utilisé à cette fin [46-50]. Ces techniques impliquent la mesure d'une résistance ou d'un courant on utilisant un montage électrochimique.

Bien qu'il existe de nombreuses isothermes d'adsorption pour l'interprétation de divers résultats de recherche [51-52], certaines d'entre elles ne peuvent pas être modifiées pour l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion. Les modèles proposés par Langmuir, Temkin, Flory-Huggins, Frumkin, Freundlich et les isothermes dites thermodynamiques / cinétiques (El-Awady et al.) Sont souvent appliqués aux inhibiteurs de corrosion. Dans chaque cas, une fonction de la couverture de surface fractionnaire (θ) est tracée en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C) et les paramètres d'adsorption associés sont déduits de la pente ou de l'interception ou des deux. Les fonctions thermodynamiques qui définissent la nature de l'interaction inhibiteur-métal peuvent également être obtenues à partir de certains de ces paramètres.

L'isotherme d'adsorption peut être dérivée du taux de recouvrement de la surface θ en fonction de la concentration en inhibiteur. Le taux de recouvrement θ a été estimé à partir de l'équation (II.5). Les valeurs de θ pour différentes concentrations d'inhibiteur sont testées en s'adaptant à différentes isothermes. Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Selon cette isotherme, θ est liée à la concentration d'inhibiteur C par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{II.5})$$

où C est la concentration d'inhibiteur, K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, et θ est le taux de recouvrement de la surface calculé par l'équation suivante [6, 53,54]:

$$\theta = 1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}} \quad (\text{II.6})$$

où i_{corr} est la densité de courant de corrosion dans l'acide seul et i'_{corr} est la densité de courant de corrosion dans l'acide en présence d'inhibiteur.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Dans notre cas le tracé de C/θ en fonction de C donne une droite comme le montre la figure 3. Le coefficient de corrélation linéaire (r) est presque égal à 1 ($r = 0,9999$) et le léger écart de la pente (1,14) de l'unité est attribué aux interactions dans la couche adsorbée qui correspondent au mécanisme d'adsorption physique observé [55]. La constante d'équilibre d'adsorption (K) est de $6,22 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$.

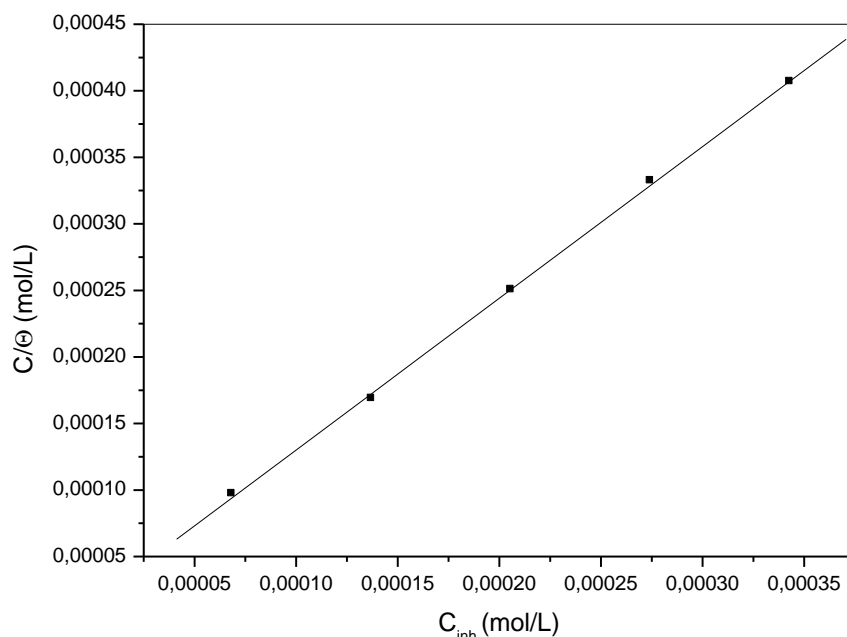


Figure 3. Isotherme d'adsorption de Langmuir de PEIMPA sur la surface de l'acier au carbone dans du HCl 1M à partir de mesures potentiodynamiques

L'énergie libre d'adsorption ΔG°_{ads} de l'inhibiteur sur la surface de l'acier C38 peut être déterminée en utilisant la relation suivante:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{II.7})$$

où R est la constante de gaz ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T la température absolue (K), la valeur 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en mol/L. La valeur de ΔG°_{ads} calculée est de l'ordre de $-37.90 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La valeur négative des ΔG°_{ads} indiquent que l'adsorption de la molécule d'inhibiteur sur la surface de l'acier est un processus spontané. Généralement, il est bien connu que les valeurs de $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ de l'ordre de -20 kJ.mol^{-1} ou inférieur indiquent une physisorption; celles de l'ordre de -40 kJ mol^{-1} ou plus impliquent un partage de charge ou un transfert des molécules inhibitrices à la surface métallique pour former une liaison de type coordinance (chimisorption). Dans la présente étude, la valeur de ΔG°_{ads} calculée à partir de

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

l'équation (6) est comprise entre -20 kJ mol^{-1} et -40 kJ mol^{-1} ; Cela signifie probablement que le mécanisme d'adsorption du PEIMPA sur l'acier dans une solution de HCl 1M est à la fois de physisorption et de chimisorption.

De manière notable, il est généralement admis que l'adsorption physique est l'étape précurseur de la chimisorption des inhibiteurs sur la surface métallique [56]. Il a été rapporté que dans ce domaine, la charge de surface de l'acier à E_{corr} dans la solution de HCl devrait être positive. Ainsi, les anions sont d'abord adsorbés sur la surface de l'acier créant une charge négative en excès, ce qui facilite l'adsorption physique des cations inhibiteurs [57]. En conséquence, les ions Cl^- et phosphonate s'adsorbent et la surface devient chargée négativement. En raison de l'attraction électrostatique, les molécules PEIMPA protonées sont adsorbées sur la surface de l'acier au carbone (physisorption)

Parallèlement à la force d'attraction électrostatique, l'adsorbant s'adsorbe également sur la surface de l'acier au carbone par adsorption chimique. L'adsorption des molécules libres peut se faire par l'interaction des paires d'électrons des atomes d'azote et d'oxygène du groupe

$-\text{PO}(\text{OH})_2$ et les orbitales d vacants d'atomes de fer.

L'inhibition se produit donc, à la fois par physisorption et chimisorption. Cependant, la chimisorption n'a pas de contribution substantielle [12]. En effet, les molécules PEIMPA sont facilement protonées pour former des formes ioniques en solution acide. Il est logique de supposer que dans ce cas l'adsorption des cations électrostatiques est principalement responsable des propriétés protectrices de ce composé.

3.4 Effet de la température

Pour étudier le mécanisme d'inhibition et déterminer l'énergie d'activation du processus de corrosion, les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M ont été déterminées à diverses températures (303-333 K) en l'absence et en présence de 500 ppm de PEIMPA. Les courbes de polarisation de Tafel représentatives pour l'électrode en acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de 500ppm du PEIMPA à différentes températures sont montrées dans la figure 4 (a et b).

Des courbes de polarisation similaires ont été obtenues dans le cas des autres concentrations de PEIMPA (non présentés). L'analyse de ces figures révèle que l'augmentation de la température augmente à la fois les densités de courant anodique et cathodique, et par conséquent le taux de corrosion de l'acier C38. Les données correspondantes sont données

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

dans le tableau 4. Dans la plage de température étudiée (303-333 K), la densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la température dans les solutions non inhibées et inhibées et les valeurs de l'efficacité d'inhibition diminuent avec l'augmentation de la température.

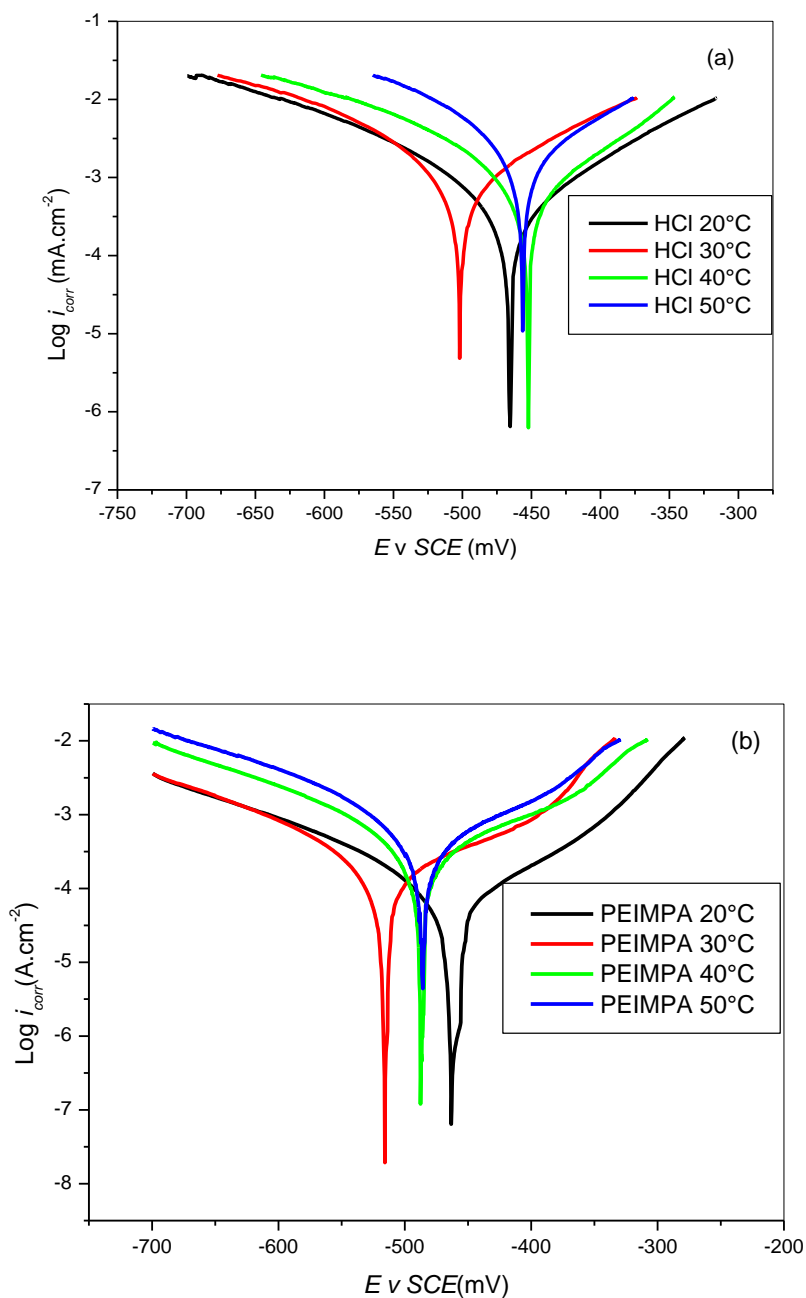


Figure 4. Courbes de polarisation pour l'électrode en acier C38 dans du HCl 1M (a) et dans du HCl + 500ppm de PEIMPA (b) à différentes températures.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques et les efficacités d'inhibition correspondantes pour la corrosion de C38 dans HCl 1M et 500 ppm PEIMPA à diverses températures.

Milieu	T/ (°C)	$E_{\text{corr.}}$ / (mVvSCE)	$i_{\text{corr.}}$ / (mA/cm ²)	b_c / (mV/dec)	P/ (%)
HCl 1 M	20	-466	1.46	198	-
	30	-501	1.94	156	-
	40	-459	2.83	193	-
	50	-457	4.01	196	-
HCl+ 500ppm PEIMPA	20	-462	0.160	180	89.04
	30	-515	0.302	134	84.34
	40	-486	0.562	175	80.15
	50	-485	1.052	188	73.81

Les figures 5 et 6 présentent les diagrammes d'Arrhenius du logarithme naturel de la densité de courant vs $1/T$, pour une solution 1 M d'acide chlorhydrique, sans et avec addition de PEIMPA et $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ avec la réciproque de la température absolue respectivement. Des droites avec des coefficients de corrélation (c.c.) élevés à 0,99 sont obtenus.

Les valeurs des pentes de ces droites permettent de calculer l'énergie d'activation d'Arrhenius, E_a , selon l'équation (II.8):

$$\ln I_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{II.8})$$

où R est la constante universelle des gaz et A est une constante.

De plus à partir du tracé d'état de transition selon l'équation (II.9), la valeur de ΔH°_a peut être déterminé:

$$\ln\left(\frac{I_{\text{corr}}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\circ_a}{RT} + B \quad (\text{II.9})$$

où ΔH°_a est l'enthalpie d'activation et B est une constante.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

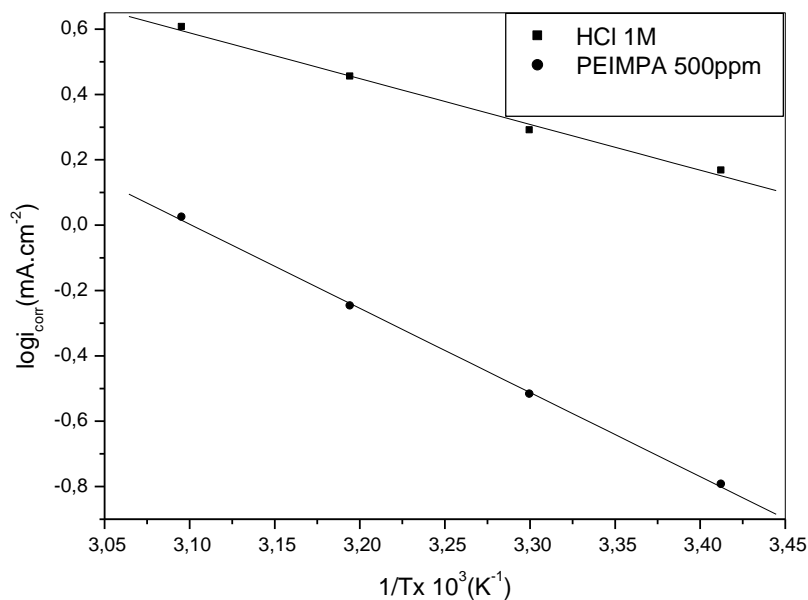


Figure 5. Tracés d'Arrhenius de $\log i_{\text{corr}}$ contre $1/T$ sans et avec 500 ppm de PEIMPA.

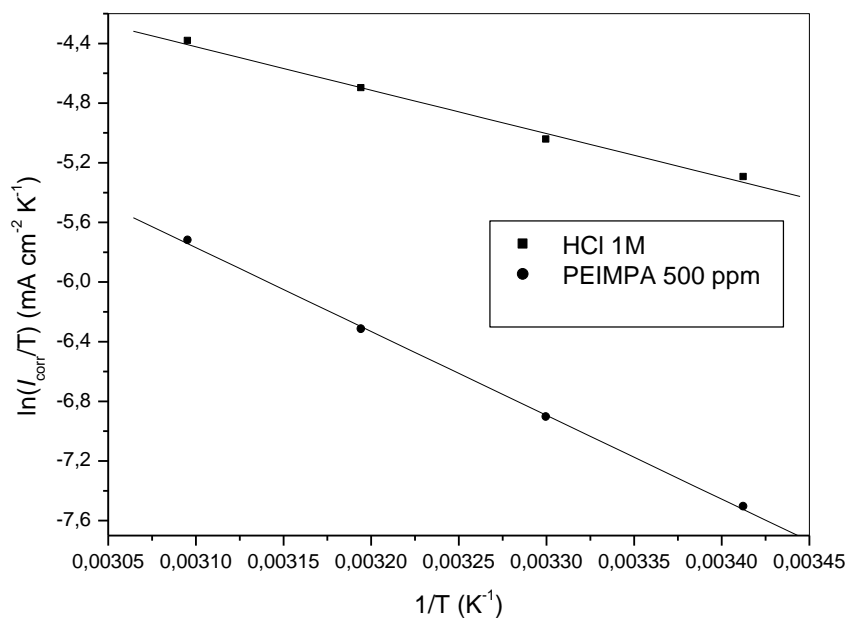


Figure 6. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ vs. $1/T$ pour la dissolution de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de PEIMPA à 500 ppm.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Les valeurs de E_a et $\Delta H^{\circ}a$ ont été déterminées à partir des pentes de ces courbes. Les valeurs calculées de E_a et $\Delta H^{\circ}a$ en l'absence et en présence de PEIMPA à 500 ppm sont données dans le tableau 4. L'examen de ces données révèle que l'augmentation de E_a en présence de l'inhibiteur peut être interprétée comme une adsorption physique. En effet, une barrière d'énergie supérieure pour le processus de corrosion dans la solution inhibée est associée à une adsorption physique, ou à une faible liaison chimique entre les espèces inhibitrices et la surface de l'acier [22, 58]. Szauer et Brand ont expliqué que l'augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à une diminution appréciable de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone avec l'augmentation de la température. Une augmentation correspondante du taux de corrosion se produit en raison de la plus grande surface de métal qui est par conséquent exposée à l'environnement acide [59].

Soulignons que les valeurs d'enthalpie d'activation sont positive en absence et en présence d'inhibiteur et reflète que le processus de dissolution de l'acier C38 est endothermique. Il est évident à partir du tableau 5 que la valeur de $\Delta H^{\circ}a$ augmenté en présence de PEIMPA par rapport à la solution non inhibée indiquant une efficacité de protection. Ceci suggère la dissolution lente et donc un taux de corrosion plus faible de l'acier [2, 60]. Ce résultat permet de vérifier l'équation thermodynamique connue entre E_a et $\Delta H^{\circ}a$ [61]:

$$E_a - \Delta H^{\circ}a = RT \quad (10)$$

Tableau 5 : L'énergie d'activation apparente E_a et l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\circ}a$ de la dissolution de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de 500 ppm de PEIMPA.

Milieu	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ}a$ (kJmol ⁻¹)	$E_a - \Delta H^{\circ}a$ (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	26.82	24.21	2.61
PEIMPA 500 ppm	49.32	46.71	2.61

3.5. Examen de surface par SEM / EDX

La figure 7 (a) montre les micrographies électroniques à balayage de C38 après immersion pendant 24 heures dans une solution de HCl 1M. La surface de l'échantillon de la figure 7(a) semble être fortement rugueuse par l'environnement corrosif et une couche poreuse de produit de corrosion est présente. Les spectres EDX montrent des pics caractéristiques de certains des éléments constitutifs de l'échantillon d'acier après 24 h d'immersion dans une solution de HCl

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

1M sans inhibiteur, ce qui révèle la présence d'oxygène et de fer, suggérant donc la présence d'oxyde / hydroxyde de fer.

Lorsque du PEIMPA a été ajouté à la solution de test de corrosion (figure 7(b)), une surface lisse a été observée traduisant un bon effet de protection de l'inhibiteur de corrosion par la formation d'un film épais et compact. Ceci peut être intercepté par l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'électrode.

En présence d'inhibiteur de PEIMPA, les spectres EDX montrent des lignes supplémentaires d'azote et de phosphore, en raison de la couche adsorbée d'inhibiteur qui recouvrait la surface de l'électrode. De plus, les pics de Fe diminuent par rapport à l'échantillon de surface d'acier non inhibé. Cette diminution des lignes Fe se produit à cause du film inhibiteur sus-jacent.

Ces résultats confirment ceux provenant des mesures de perte de masse et des courbes polarisation, qui suggèrent qu'un film protecteur a été formé sur la surface du métal, et donc retarde les réactions anodiques et cathodiques.

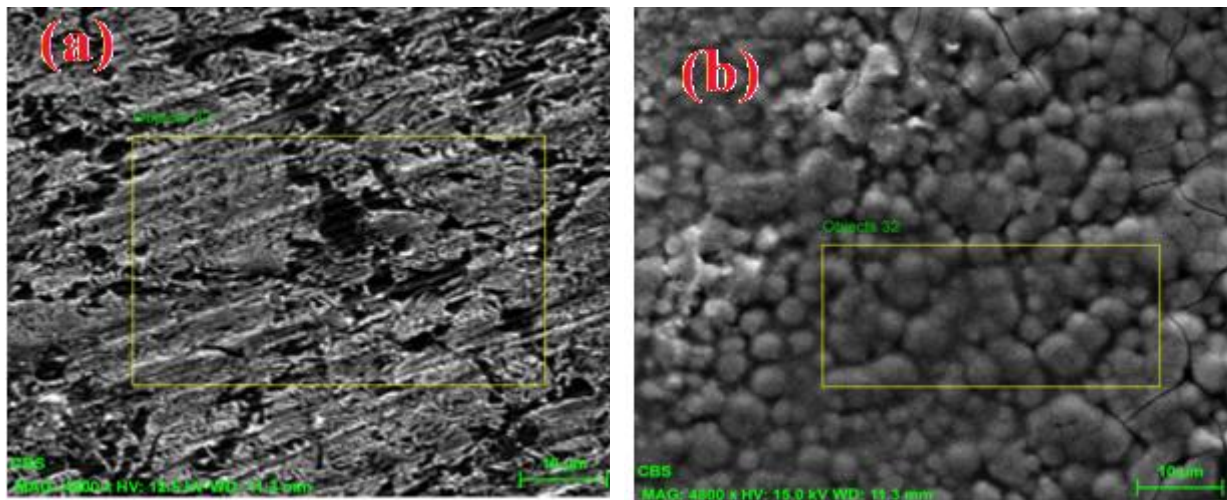
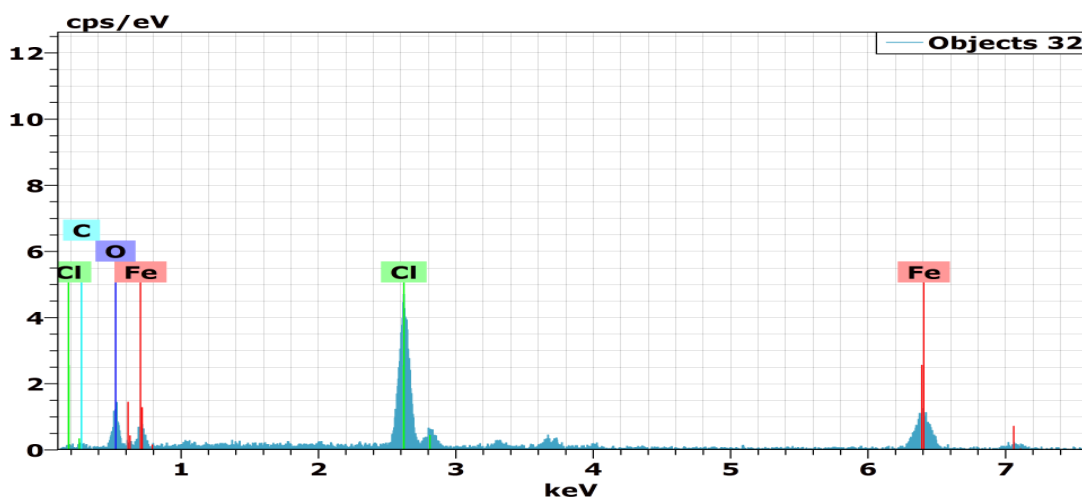


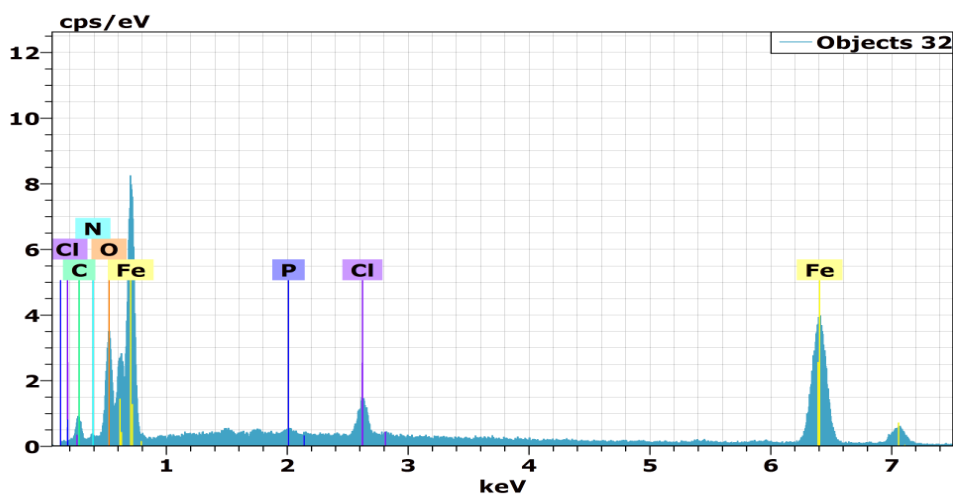
Figure 7. Observation MEB de l'acier C38 immergé dans une solution de HCl 1M (a) et dans HCl+ 500 ppm PEIMPA(b) pendant 24 h.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.



element	% masses
iron	9.02
carbon	2.62
oxygen	2.01
chlorine	0.14

Analyse EDX de l'acier C38 immergé dans une solution de HCl 1M pendant 24 h



élément	% masses
Fer	7.84
Oxygen	3.31
Carbone	2.59
chlore	0.38
Phosphore	0.13
Azote	0.65

Analyse EDX de l'acier C38 immergé dans HCl 1M + 500 ppm de PEIMPA pendant 24 h.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

Conclusion

Sur la base de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- Le PEIMPA montre une bonne activité de protection de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M.
- L'efficacité d'inhibition de PEIMPA varie directement avec la concentration et inversement avec la température.
- Les expériences de polarisation potentiométrique révèlent que le PEIMPA agit comme un inhibiteur mixte.
- L'adsorption de PEIMPA sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir.
- L'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption de PEIMPA sur la surface métallique et au blocage de ses sites actifs par le phénomène d'adsorptions physiques et chimiques.
- Les mesures de perte de masse, de polarisation linéaire et de polarisation potentiodynamique sont en bon accord.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

References

- [1] Larabi L, Harek Y, Benali O, Ghalem S (2005) Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. *Prog Org Coat* 54:256-262
- [2] Benali O, Larabi L, Tabti B, Harek Y (2005) Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5M H₂SO₄. *Anti Corros Method Mater* 52:280–285
- [3] Benali O, Larabi L, Mekelleche SMB, Harek Y (2006) Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄. *J Mat Sci* 41:7064-7073
- [4] Larabi L, Benali O, Harek Y (2007) Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by *N*-naphthyl *N'*-phenylthiourea. *Mat Lett* 61:3287-3291
- [5] Benali O, Larabi L, Traisnel M, Gengembre L, Harek Y (2007) Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄. *Appl Surf Sci* 253: 6130-6139
- [6] Benali O, Larabi L, Merah S, Harek, Y (2011) Influence of the Methylene Blue Dye (MBD) on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid, Part I: weight loss and electrochemical studies. *J Mater Environ Sci* 2:39-48
- [7] Sabirneeza AAF, Subhashini S (2014) Poly(vinyl alcohol–proline) as corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid. *Int J Ind Chem* 5:111–120
- [8] Touhami F, Aouniti A, Kertit S, Abed Y, Hammouti B, Ramdani A, El-Kacemi K (2009) Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corros Sci* 42:929-940
- [9] Bouklah M, Hammouti B, Aouniti A, Benhadda T (2004) Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Prog Org Coat* 47:225-228

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

- [10] Bouklah M, Hammouti B, Lagrenée, M, Bentiss F (2006) Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corros Sci* 48:2831-284
- [11] Kertit S, Essouffi H, Hammouti B, Benkaddour B (1998) 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT) : un nouvel inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-Zn efficace à très faible concentration. *J Chim Phys* 95:2072-2082
- [12] Labjar N, Lebrini M, Bentiss F, Chihib NE, Hajjaji SE, Jama C (2010) Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials Chemistry and Physics* 119:330–336
- [13] Amar H, Benzakour J, Derja A, Villemin D, Moreau B, Braisaz T (2006) Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media. *Appl Surf Sci* 252:6162–6172
- [14] Amar H, Benzakour J, Derja A, Villemin D, Moreau BJ (2003) A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution. *J Electroanal Chem* 558:131-139
- [15] Truc TA, Pebere N, Hang TTX, Hervaud Y, Boutevin B (2002) Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates. *Corros Sci* 44 :2055-2071
- [16] Andijani I, Turgoose S (2003) Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor. *Desalination* 123:223-231
- [17] Rajendran S, Reenkala SM, Anthony N, Ramaraj R (2002) Synergistic corrosion inhibition by the sodium dodecylsulphate–Zn²⁺ system. *Corros Sci* 44:2243-2252
- [18] To XH, Pebere N, Pelaprat N, Boutevin B, Hervaud Y(1997) A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corros Sci* 39:1925-1934
- [19] Rajendran S, Apparao BV, Palaniswamy N (1999) Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid and Zn²⁺ on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment. *Anti Corros Method Mater* 46:23-2820.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

- [20] Pech MA, Chi-Canul LP (1999) Investigation of the Inhibitive Effect of N-Phosphono-Methyl-Glycine on the Corrosion of Carbon Steel in Neutral Solutions by Electrochemical Techniques *Corrosion* 55:948-956
- [21] Nakayama N (2000) Inhibitory effects of nitrilotris (methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. *Corros Sci* 42:1897-1920
- [22] Gunasekharan G, Natarajan R, Palaniswamy N (2001) The role of tartrate ions in the phosphonate based inhibitor system. *Corros Sci* 43:1615-1626
- [23] Rajendran S, Apparao B.V, Palaniswamy N, Periasamy V, Karthikeyan G (2001) Corrosion inhibition by strainless complexes. *Corros Sci* 43:1345-1354
- [24] Bouklah M, Krim O, Messali M, Hammouti B, Elidrissi A (2011) A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H_2SO_4 solution, *Der Pharma Chim.* 3:283-293.
- [25] Dkhireche N, Abdelhadi R, Ebn Touhami M, Oudda H, Tourir R, Elbakri M, Sfaira M, Hammouti B, Senhaji O, Taouil R (2012) Elucidation of Dimethyldodecylphosphonate and CTAB Synergism on Corrosion and Scale Inhibition of Mild Steel in Simulated Cooling Water System. *Int J Electrochem Sci* 7:5314-5330
- [26] Kharbach Y, Haoudi A, Skalli MK, Kandri Rodi Y, Aouniti A, Hammouti B, Senhaji O, Zarrouk A (2015) The role of new phosphonate derivatives on the corrosion inhibition of mild steel in 1M H_2SO_4 media. *J Mater Environ Sci* 6:2906-2916
- [27] Villemin D, Didi MA (2015) Aminomethylenephosphonic Acids Syntheses and Applications (A Review) *Orient J Chem* 31:01-12
- [28] Ferrah N, Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2011) Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269:17–24
- [29] Bran C, Wang ZM, Han X, Chen C, Zhang J. (2015) Electrochemical response of mild steel in ferrous ion enriched and CO_2 saturated solutions. *Corros. Sci.* 96:42-51.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

- [30] Guo L, Zhu S, Zhang S. (2015) Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as inhibitor for carbon steel corrosion in sulphuric acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 24:171-180.
- [31] Shaban SM, Aiad I, El-Sukkary MM, Soliman EA, El-Awady MY.(2015) Evaluation of some cationic surfactants based on dimethylaminopropyl amine as corrosion inhibitors. *J. Ind. Eng. Chem.* 21:1029-1038.
- [32] Yadav M, Kumar S, Sinha RR, Bahadur I, Ebenso EE. (2015) New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and Surface studies. *J. Mol. Liq.* 211:135- 145.
- [33] Ansari KR, Quraishi MA. (2015) Effect of three component (aniline, formaldehyde and piperazine) polymer on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium. *J. Asso. Arab. Univ. Bas. Appl. Sci.* 8:12-18.
- [34] Papavinasam S, Revie RW, Attard M, Demonz A, Michaelian K.(2003) Comparison of techniques for monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines. *Corros.* 2003; 59:1096-1111.
- [35] Finsgar M, Jackson J.(2014) Application of corrosion inhibitors for steel in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.* 86:17-41
- [36] Merah S, Larabi L, Benali O, Harek Y (2008) Synergistic effect of methyl red dye and potassium iodide on inhibition of corrosion of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Pigm Resin Technol* 37:291-298
- [37] Bartos M, Hackerman N (1992) A Study of Inhibition Action of Propargyl Alcohol during Anodic Dissolution of Iron in Hydrochloric Acid. *J Electrochem Soc* 139:3428-3433
- [38] Kuo HC, Nobe KJ (1978). Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride SolutionsVI . Concentrated Acidic Solutions. *J Electrochem Soc* 125:853-860
- [39] Mac Farlane DR., Smedley SI (1986) The Dissolution Mechanism of Iron in Chloride Solutions *J Electrochem Soc* 133:2240-2244
- [40] Feng Y, Siow KS, Teo WK, Hsieh AK (1999) The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution *Corros Sci* 41:829-852

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

- [41] Lorentz WJ, Mansfeld F (1986) Interface and interphase corrosion inhibition Corros Sci 31:467-476
- [42] F.Bentiss, M.Bovanis, B.Meryari, M.Traisnel, M.Lagrene, Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole in sulfuric acid solution J.Appl.Electrochem., 32(2002)671.57.
- [43] Verma C, Pallikonda G, Chakravarty M, Quraishi MA, Bahadur J, Ebenso EE. (2015) Aryl sulfonamidomethyl phosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical investigation. J. Mol. Liq. 209:51-59.
- [44] A Dabrowski. Adsorption - from theory to practice. Adv. Colloid Interface Sci. 2001; 93:135-224.
- [45] Ituen EB, Akaranta O, James AO (2015). 5- hydroxytryptophan: A novel eco-friendly corrosion and oilfield microbial inhibitor. Society of Petroleum Engineers-178370-MS. <https://doi.org/10.2118/178370-MS>
- [46] Fouda AS, Shalabi K, El-Awady GY, Merayyed HF (2014) Chalcone derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution. Int. J. Electrochem. Sci. 9: 7038-7058.
- [47] Geethanjali R, Subhashini S (2015) Thermodynamic characterization of metal dissolution and adsorption of poly vinyl alcohol-grafted poly(acrylamidevinylsulfonate) on mild steel in hydrochloric acid. Electrochim. Acta.;35-48.
- [48] Mert BD, Yuce AO, Kardas G, Yazici B (2014) Inhibition effect of 2-amino-4-methylpyridine on mild steel corrosion: experimental and theoretical investigation. Corros. Sci. 2014;85:287-295.
- [49] Mourya P, Banerjee S, Singh MM (2014) Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (marigold flower) extract as green inhibitor. Corros. Sci. 85: 352-363.
- [50] Belarbi N, Dergal F, Chikhi I, Merah S, Lerari D, Bachari K (2018) Study of anti-corrosion activity of Algerian *L. stoechas* oil on C38 carbon steel in 1 M HCl medium, int. J.ind.chem. Published online 25 April 2018.
- [51] Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M.(2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Appl. Geochem. 22: 249-275.

CHAPITRE III Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique.

- [52] Ekemini I, Onyewuchi A and Abosedo J(2017) Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview 18(1): 1-34, Chem. Sci. Int. J. Article no28976
- [53] Tsuru T, Haruyama S, Gijutsu B (1978). Corrosion inhibition of iron by amphoteric surfactants in 2M HCl. J Jpn Soc Corros Eng 27:573-581
- [54] Xianghong L, Shuduan D, Hui F (2010) Blue tetrazolium as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution Corros Sci 52:2786-2792
- [55] Malki Alaoui L, Kertit S, Bellaouchou A, Guenbour A, Benbachir A, Hammouti B (2008) Phosphate of Aluminum as Corrosion Inhibitor for Steel in H₃PO₄ Portug Electroch Acta 26:339-347
- [56] Wang FP, Kang WL, Jin HM (2008) Corrosion Electrochemistry Mechanism, Methods and Applications. Chemical Industrial Engineering Press, Beijing, pp 242.
- [57] Popova A, Sokolova E, Raicheva S, Christov M (2003) AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corros Sci 45:33–58
- [58] Bentiss F, Lebrini M, Lagrenee M (2005) Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. Corros Sci 47:2915-2931
- [59] Szauer T, Brandt A (1981) On the role of fatty acid in adsorption and corrosion inhibition of iron by amine-fatty acid salts in acidic solution. Electrochim Acta 26:1219–1224
- [60] Ali Fathima Sabirneeza A, Subhashini S (2014) Poly(vinyl alcohol–proline) as corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid. Int J Ind Chem 5:111–120
- [61] Laidler KJ, Reaction Kinetics, vol. 1, Pergamon Press, New York, NY, USA, 1st edition, 1963.

CHAPITRE IV

Etude d'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitiel du béton sain et contaminé par des chlorures.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

I. Introduction

Le béton fournit généralement une excellente protection contre la corrosion pour l'acier d'armature, car son environnement hautement alcalin entraîne la formation d'un film passif étroitement adhérent qui protège l'acier contre la corrosion. Cependant, les ions chlorure avec le processus de carbonatation sont considérés comme la principale cause de l'abaissement de la vie des armatures en acier. Diverses méthodes ont été développées dans le but d'empêcher la corrosion et d'améliorer la durée de vie des structures. Généralement les méthodes comprennent le revêtement de la surface du béton, le revêtement du renfort, la protection cathodique, les méthodes électrochimiques, le renforcement alternatif et les inhibiteurs de corrosion...[1]. Parmi toutes les techniques disponibles, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus appropriées et efficaces pour la protection contre la corrosion des structures en béton armé grâce à leur facilité d'utilisation, leur faible coût et leur excellent effet de résistance à la corrosion. [2-9].

Deux approches sont généralement utilisées pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs pour une application concrète; l'une utilise des tests dans des solutions simulant la solution interstitielle des pores dans un béton sain [10] et l'autre utilise des spécimens réels de béton ou de mortier [11-13]. Les deux méthodes sont parfois utilisées conjointement [14]. Les techniques électrochimiques sont effectivement utilisées dans les deux approches.

Pour la simulation de la solution interstitielle du béton sain on utilise habituellement une solution saturée d'hydroxyde de calcium [14-16] avec ou sans addition d'alcalin. Cette méthodologie permet d'évaluer rapidement l'efficacité de l'inhibiteur et de déterminer le système simplifié des mécanismes d'inhibition. Cependant, d'autres essais dans le mortier et le béton sont nécessaires car l'interaction possible de l'inhibiteur avec les phases solides de la pâte de ciment modifierait les propriétés du béton.

Les molécules utilisées pour atténuer la corrosion de l'acier d'armature contiennent généralement du phosphore. Ils peuvent être distingués en deux groupes; inorganique et organique.

Des inhibiteurs inorganiques, tels que le phosphate de sodium (Na_3PO_4) et le monofluorophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) ont été testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les armatures en acier pour les structures en béton [17-22]. Des travaux antérieurs ont démontré que le phosphate de sodium inhibe la corrosion par piqûres de l'acier dans la solution poreuse si sa concentration est égale ou supérieure à la concentration en chlorure

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

[17]. Cependant, son efficacité est partiellement perdue dans le béton. Le monofluorophosphate de sodium prévient ou diminue également le taux de corrosion des armatures en présence de chlorure [20], et en présence de carbonatation [21,22], mais son efficacité dépend de la méthode d'application sur le béton.

Haleem et al. [23] a étudié le comportement de corrosion par piqûre des phosphates, du tungstate et des molybdates dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminée par des chlorures et a trouvé que le courant de corrosion par piqûres atteignait des valeurs stables, qui dépendaient de la façon d'introduire les anions inhibiteurs dans la solution.. Nahali et al. [24] ont étudié l'effet de l'ajout de Na_3PO_4 dans un mortier contaminé par des chlorures et ont conclu que l'ajout d'inhibiteur de phosphate dans le béton diminue l'effet des ions chlorure sur la corrosion localisée. Yohai et al. [25,26] ont rapporté que les ions phosphate se comportaient comme un inhibiteur de type mixte. Les composés phosphatés solubles, tels que le phosphate disodique ou le mono fluorophosphate, peuvent être mélangés avec du mortier ou appliqués sur du béton [24] par immersion ou par application en surface [27].

Des inhibiteurs organiques tels que le nitrilotris (acide méthylène phosphonique) ont également été essayés comme inhibiteurs et se sont révélés inhiber la réaction cathodique dans une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [28]. L'acide hydroxyéthylidène-diphosphonique a également été considéré comme un inhibiteur de corrosion non toxique dans l'eau de refroidissement [29-32]. Les acides phosphoniques empêchent la formation de tartre et le processus de corrosion en raison de la stabilité hydrolytique, la capacité à former des complexes avec le fer [33-35]. Rajendran et al. [34] ont conclu que, en solution, à la fois le groupe phosphonate et le groupe phényle de l'acide phényl phosphonique (PPA) sont impliqués dans la formation d'un complexe avec Zn^{2+} et Fe^{2+} . Cependant, à l'état solide, seul le groupe phosphonate de PPA est impliqué dans la formation d'un complexe avec Zn^{2+} et Fe^{2+} . To et al. [36] ont testé trois composés phosphonates comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans des milieux chlorurés. L'étude a démontré que l'éthyllaurylphosphonate (ELP) formait un film protecteur. Ce film était relativement épais, poreux et a été identifié comme étant le complexe $\text{Fe}(\text{ELP})_2$.

Il est également important de rappeler que les inhibiteurs à base de phosphate sont généralement efficaces pour le fer en milieu alcalin. C'est la raison pour laquelle ces substances peuvent être utilisées comme prétraitement de l'acier d'armature avant son enrobage dans le béton.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Ettayeb et al [37] ont montré que le pré-traitement des barres d'armature en acier empêche l'initiation de la corrosion. L'immersion de barres d'armatures pendant 7 jours dans du Na_3PO_4 0,5M favorise la formation d'une couche passive sur la surface de l'acier, capable de résister plus longtemps à l'agression des chlorures. Une autre étude [18] a démontré que la méthode préventive (prétraitement) semble être le meilleur choix, car elle conduit à des valeurs d'impédance plus élevées et par conséquent à des taux de corrosion plus faibles. La durée d'imprégnation de l'acier dans une solution de Na_3PO_4 0,5M et la vitesse de rotation de l'électrode influencent considérablement la résistance du film à base de phosphate contre la corrosion. Au regard de l'importance de ce phénomène, nous avons jugé utile d'apporter notre contribution dans ce domaine.

L'objectif de notre étude est de tester l'efficacité des composés à base de phosphate, deux sels minéraux : le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4), et un composé organique sous forme d'un polymère l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMA) contre la corrosion d'acier de construction en solution simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé avec des chlorures. L'étude a été réalisée en utilisant des techniques électrochimiques telles que : le suivi des potentiels de corrosion, les mesures de la résistance de polarisation linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le tracé des courbes de polarisation, et la technique de caractérisation de surface SEM couplée à l'analyse EDX.

2. Conditions expérimentales

2.1 Matériaux et échantillonnages

Les échantillons d'acier qui présentent les électrodes de travail sont obtenues à partir des barres d'armature utilisées classiquement dans le domaine de construction en béton en Algérie, ils sont découpés suivant la section droite. La fin de chaque échantillon a été masquée avec une résine inerte chimiquement pour donner une zone d'exposition connue, soudés à un fil de cuivre afin d'assurer le contact électrique pour les tests électrochimiques. Les surfaces de la section transversale ont été polies avec du papier abrasif (de 400 à 1200 degrés) et dégraissées à l'acétone puis à l'eau distillée pour éliminer toutes traces d'oxydes avant l'introduction dans le milieu électrolytique.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

2.2 Solutions électrolytiques

Deux types de solution ont été utilisés: (S1) une solution saturée d'hydroxyde de calcium pour simuler l'électrolyte des pores du béton sain, (S2) une solution saturée d'hydroxyde de calcium contenant du chlorure de sodium (NaCl) à 3% (concentration moyenne en chlorures de l'eau de mer méditerranéenne) pour simuler un environnement de béton contaminé par les chlorure [13,38-43].

Les inhibiteurs de corrosion étudiés dans le cadre de cette étude sont:

Phosphate tri-sodique (Na_3PO_4) : SP

Monohydrogénophosphate de Potassium (K_2HPO_4) : MHP

polyéthylèneimineméthylène phosphonic acid : (PEIMPA)

Le polymère d'acide polyéthylèneiminéméthylène phosphonique a été synthétisé[44] à partir de Lupasol P disponible dans le commerce (polyéthylèneimine) selon la réaction de Moedrizier-Irani. La structure de ce polymère est donnée dans la figure 1 suivante :

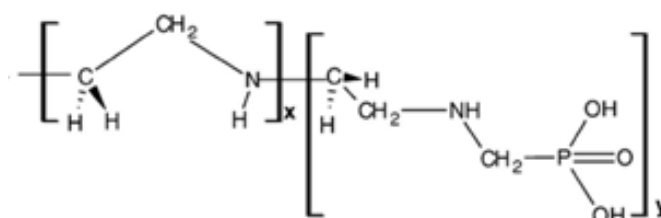


Figure 1. Structure d'acide polyéthylèneiminéméthylène phosphonique

Le STP et le MHP ont été ajoutés dans les solutions électrolytiques à 3% en poids. Cependant, le (PEIMPA) a été ajouté dans la solution à une quantité de $10^{-2}\%$. Ces concentrations choisies sont conformes à la littérature [17,31-32]. Le tableau 1 regroupe la composition des solutions utilisées. Les solutions ont été préparées avec des produits chimiques de qualité réactive et de l'eau sans CO_2 pour éviter le phénomène de carbonatation. Les tests ont été réalisés à une température de 22 ± 2 °C. La durée des tests a pris 30 jours .

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Tableau1 : Composition des solutions simulant le milieu de béton sain et contaminé avec les chlorures.

	Ca(OH) ₂	NaCl	SP	MHP	PIEMPA
S1	saturation	--	--	--	--
S1+ SP	saturation	--	3%	--	--
S1+MHP	saturation	--	--	3%	--
S1+ PIEMPA	saturation	--	--	--	10 ⁻² %
S2	saturation	3%	--	--	--
S2+ SP	saturation	3%	3%	--	--
S2+MHP	saturation	3%	--	3%	--
S2+ PIEMPA	saturation	3%	--	--	10 ⁻² %

2.3 Techniques utilisées

2.3.1 Mesures électrochimiques

Des techniques électrochimiques ont été utilisées pour étudier le comportement des inhibiteurs sélectionnés dans les différents milieux électrolytiques, tel que : (1) le suivi du potentiel libre(OCP), (2) les impédances électrochimiques(SIE), (3) la mesure de la résistance de polarisation(Rp), (4) le tracé des courbes de polarisation à la fin de chaque test dans la solution S2.

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans des vases en verre contenant la solution électrolytique et les électrodes (figure 2), l'acier de construction comme électrode de travail (ET), le graphite comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant l'ensemble potentiostat/galvanostat PGZ 301 associé au logiciel « volta master 4 ». L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire, la surface active étant de 7.80 mm².

* Les mesures de potentiel en circuit ouvert ont été effectuées de façon à prendre une valeur chaque 2 à 3 jours par rapport à l'électrode de calomel saturée.

* La spectroscopie d'impédance a été utilisée pour mesurer les paramètres inter faciaux tels que la résistance de transfert de charge (Rt) et la capacité de double couche. Ces paramètres peuvent également être utilisés pour calculer l'efficacité inhibitrice. Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel d'abandon après 1 h d'immersion. L'amplitude de la tension

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV, à des fréquences comprise entre 10 kHz et 10 mHz, avec 5 points par décade. Les mesures ont été effectuées le 1^{er}, 5^{ème}, 10^{ème}, 20^{ème} et 30^{ème} jour de la période d'immersion.

* Les courbes de polarisation ont été réalisées uniquement dans des solutions S2 afin d'obtenir plus d'informations sur les processus redox et de déterminer les changements de valeurs de potentiel de piqûres dus à la présence d'inhibiteurs. La plage de potentiel a été ajustée pour différents inhibiteurs afin d'éviter des réactions de réduction ou d'oxydation excessives sur la surface de l'électrode [19]. Le taux de balayage était de 0.5 mV/min. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure.

* La détermination de la résistance de polarisation, R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisations. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 20 mV centré au potentiel d'abandon.

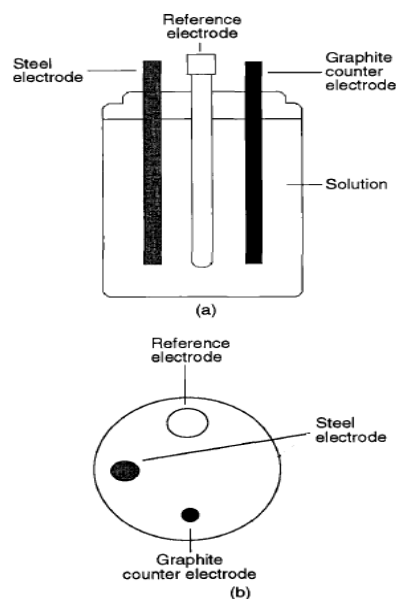


Figure 2. Schéma de la cellule électrochimique

2.3.2. Caractérisation de surfaces

Dans le but d'étudier la topographie des surfaces et identifier les produits de corrosion (dépôts formés sur les surfaces) sans ou en présence d'inhibiteur, différents échantillons ont fait l'objet d'observations visuelles et ont été caractérisés par MEB et analyse EDX.

4 Résultats et discussion

4.1 L'action des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier d'armature dans la Solution S1

4.1.1 suivi du Potentiel libre et résistance de polarisation linéaire

L'évolution dans le temps du potentiel de circuit ouvert (E_{corr}) des barres immergées dans les solutions S1 avec ou sans inhibiteurs est représentée sur la Figure 3.

On remarque que dans le cas de la solution exempte d'inhibiteurs, le potentiel de l'acier prend des valeurs plus positives. Il passe d'une valeur de l'ordre de -175 mV/ECS à l'immersion à une valeur de l'ordre de -115 mV/ECS au cours des cinq premiers jours d'immersion. Ce résultat met en évidence la tendance de l'acier à la passivation en raison des conditions de haute alcalinité de la solution simulée du béton. Après, on remarque une diminution du potentiel vers des valeurs de plus en plus négatives, probablement en raison de la formation de différentes espèces ayant un effet tampon [21].

L'effet de l'ajout d'inhibiteurs dans la solution est remarquable comme nous pouvons le constater sur la figure 3 pour le cas du SP et PEIMPA, les valeurs du potentiel sont nettement supérieures par rapport à la solution exempte d'inhibiteurs et ceci après une certaine durée d'exposition, ce qui suggère une action anodique prédominante de ces composés. Alors qu'avec le MHP, les valeurs du potentiel sont plus négatives, mais autour de -550 mV / ECS, bien qu'après vingt jours d'immersion les valeurs deviennent plus positives.

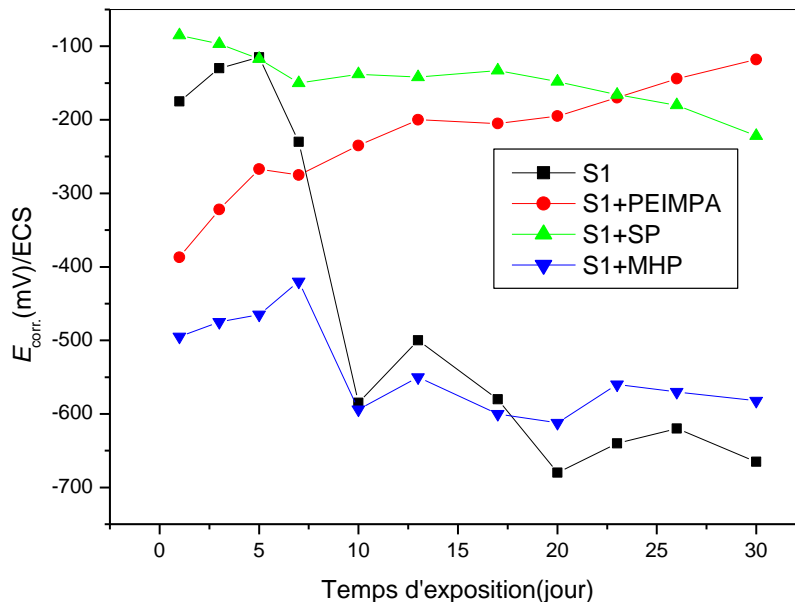


Figure 3. Effet de l'ajout d'inhibiteurs sur l'évolution du potentiel de corrosion dans la solution simulée du béton (S1)

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Pour les mesures de polarisation linéaire, il apparaît que, le paramètre électrochimique (R_p) croît en présence de phosphate dans le cas du PEIMPA et du SP mais pas dans le cas du MHP. Dans la solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant 3% Na_3PO_4 et $10^{-2}\%$ PEIMPA, la résistance de polarisation (R_p) atteint $9,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ et $58,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ respectivement au bout des cinq premiers jours, alors qu'elle a été de $57,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour l'acier immergé dans la solution S1 exempte de phosphate. Au-delà du cinquième jour d'immersion on remarque une diminution des valeurs de R_p , comme on peut le constater sur la figure 4. En effet les valeurs passent de $9,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ à $2,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour le SP et de $58,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ à $17,7$ pour le PEIMPA à la fin du 30^{ème} jour d'immersion. En comparant les valeurs en absence des produits à base du phosphate avec les valeurs en leur présence, on peut constater qu'il y a une amélioration dans le cas du PEIMPA et une contribution assez limités en présence du SP. Cette évolution est attribuée à la formation et à la croissance d'un film protecteur à base de phosphate sur la surface métallique. Par ailleurs, la présence du MHP semble être sans effet.

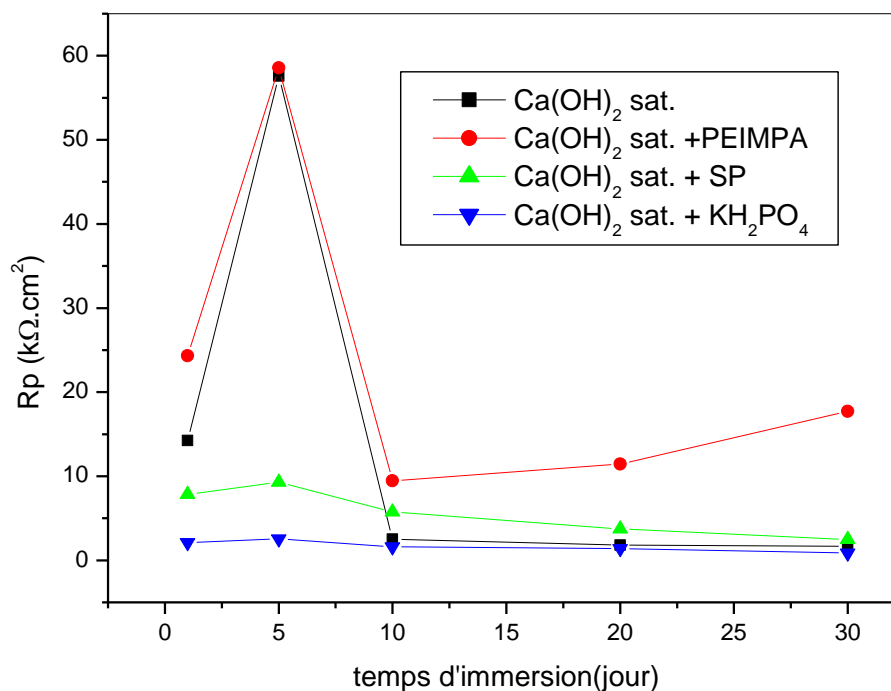


Figure 4. Evolution de R_p en fonction du temps des barres d'acier immergée dans la solution S1 avec et sans inhibiteurs.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

4.1.2 Impédance électrochimique

Les figures 5(a,b,c,d) représentent les spectres d'impédances obtenus sur des échantillons d'aciers d'armatures immergées dans la solution S1 (sans et avec ajout d'inhibiteur) après différents temps d'immersion.

On remarque que ces diagrammes changent d'allure et de forme d'un système à l'autre et en fonction du temps d'immersion. Au départ, on remarque une augmentation dans la taille des spectres d'impédance représenté dans le plan de Nyquist (premiers 5 jours) pour tous les cas considérés. L'augmentation initiale de l'impédance résulte de la formation d'un film passif sur la surface des échantillons en conséquence de la nature alcaline (pH=12,5-13) des solutions [22,45-47]. Cependant, avec le temps une diminution des tailles d'impédance s'est produite, révélant ainsi qu'un processus de corrosion est apparu à la surface de tous les échantillons. En présence des inhibiteurs testés, les résultats montrent une augmentation de l'impédance des systèmes par rapport à ce qui a été en leur absence. Cette évolution suggère un acte d'inhibition des processus de dissolution se produisant à la surface. Cette action est beaucoup plus prononcée dans le cas du PEIMPA, assez limitée en présence du SP, et pratiquement nulle pour le MHP.

De plus l'analyse des spectres d'impédances dans le plan de Bode, nous renseigne sur l'existence d'une à deux constante de temps dans la majorité des cas, suivant le système étudiés. La modélisation des diagrammes a été donc réalisée avec les circuits électriques suivant :

- Système : acier + solution S1 (Ca(OH)₂ à saturation)

Les spectres d'impédances sont représentés dans la figure(a). Lorsque l'électrode en acier est immergée dans la solution à blanc (S1), les spectres d'impédance sont formés par deux boucles capacitives pour la période de un à cinq jours. Une à la gamme haute fréquence et l'autre boucle à la gamme basse fréquence. Cette dernière montre qu'une forme asymétrique peut être observée. Ceci peut être attribué à une impédance de diffusion traité avec une épaisseur finie de couche de diffusion.

Un circuit électrique équivalent avec trois constantes de temps a été essayé pour reproduire ces résultats. Bien que seules, deux boucles capacitives soient clairement visibles mais asymétriques, le circuit illustré dans la figure 6 est le plus simple pour effectuer un calcul de régression proche des données expérimentales [18]

Dans ce circuit, Re: représente la résistance électrolytique Rt: résistance de transfert de charge, Rf: résistance faradique associée au processus d'oxydoréduction entre $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

dans la couche passive, C_d : capacité double couche, C_f : capacité faradique. α_{dl} et α_f : expliquent la dispersion des constantes de temps de Cole-Cole [48]. L'utilisation de ce type de circuit électrique est courante dans les études de corrosion du fer dans les milieux alcalins [48,49]. Il convient de rappeler que la résistance de transfert de charge est la réponse de l'interface d'électrode avec un signal de perturbation à haute fréquence, de sorte que la concentration des espèces réactives à la surface de l'électrode ne peut pas suivre le changement de potentiel. En revanche, la résistance faradique représente la réponse du système lorsque la fréquence du signal perturbateur est suffisamment faible pour que la concentration en surface suive complètement le phénomène de relaxation.

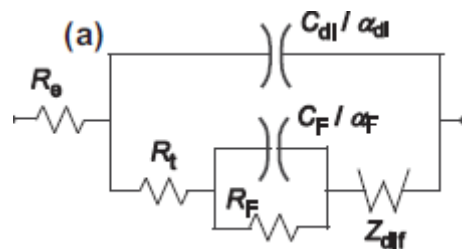


Figure 5. Circuit électrique équivalent reproduisant les résultats présentés sur la Fig 5(a et b) pour l'acier immergé dans la solution S1.

Soulignons aussi que dans l'intervalle de 10-30 jours d'immersion tous les diagrammes présentent deux boucles capacitatives.

- Système : acier + solution S1 + $10^{-2}\%$ PEIMPA

Les spectres d'impédances sont représentés dans la figure 5(b) Pour le 1^{er} jour d'immersion le spectre d'impédance est semblable à celui de la solution S1, l'ajustement est réalisé par le circuit de la figure 6. Au delà de cette durée, on observe des spectres formés de deux boucles capacitatives. Aussi la modélisation des spectres a été réalisée en adoptant le circuit électrique équivalent de la figure 6 sans élément de diffusion.

- Système : acier + solution S1 + 3% SP (Phosphate trisodique Na_3PO_4).

Les spectres d'impédances sont représentés dans la figure(c). Pour une durée d'immersion de un et de dix jours, on remarque la présence de deux boucles capacitatives. L'ajustage des valeurs appropriées aux diagrammes d'impédance est réalisé à l'aide du circuit équivalent de la figure 6 sans l'élément de diffusion. Un changement est remarqué dans les diagrammes d'impédances pour les autres jours d'immersions, où les spectres sont formés de deux

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

portions distinctes, une boucle capacitive suivie par une portion linéaire attribuée à un processus de diffusion. La simulation est réalisée par le circuit illustré dans la figure 7.

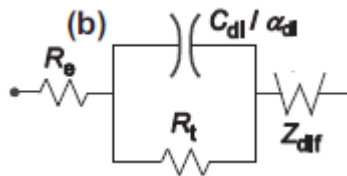


Figure 6. Circuit électrique équivalent reproduisant les résultats présentés sur la **Figure 5** (c) pour l'acier immergé dans la solution S1.

Selon les travaux d'Eichler [49], l'apparition de l'impédance de Warburg reflète qu'un processus de diffusion d'oxygène se manifeste dans le cas d'un acier dans un état actif-passif, immergé dans une solution simulant la solution interstitielle du béton, ce qui est conforme avec les résultats obtenus.

*Système : acier+ solution S1+ 3% MHP (Monohydrogénophosphate de potassium K_2HPO_4).

Les spectres d'impédances sont représentés dans la figure 5(d). Ils sont formés de deux boucles capacitives d'où une modélisation effectuée par le circuit comportant deux constantes de temps.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

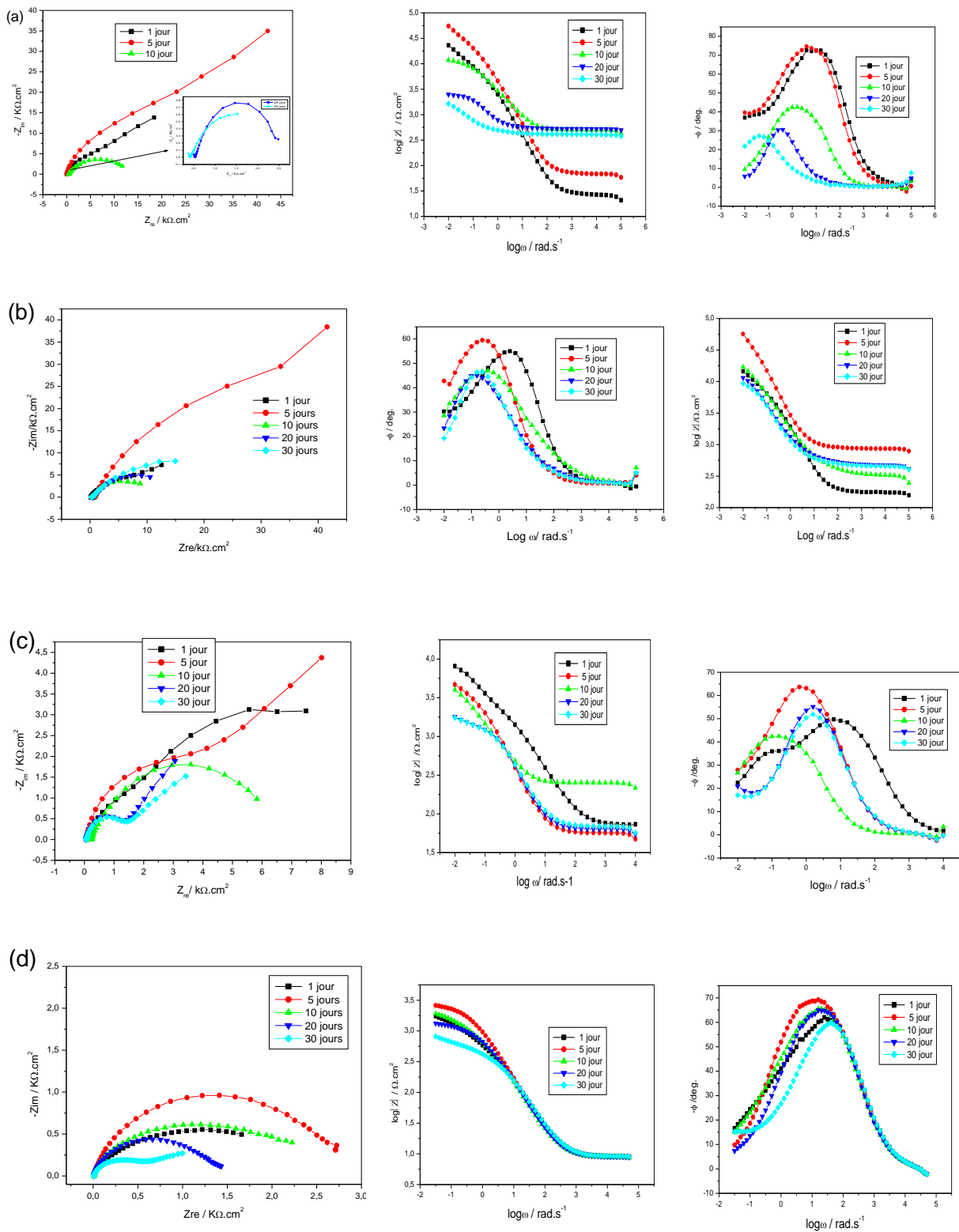
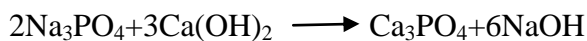


Figure 7. Diagrammes EIS des barres d'acier immergées dans divers milieux: (a): S1, (b): S1 + PEIMPA, (c): S1 + SP, (d): S1 + MHP

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Afin de visualiser l'évolution des paramètres interfaciaux au cours du temps nous avons tracés la courbe $R_t = f(t)$ (figure 8). Les résultats montrent que la résistance de transfert de charge (R_t) augmente avec le temps dans le cas du PEIMPA et ceci au-delà de dix jours d'immersion. Selon plusieurs auteurs [50,51], cette résistance est inversement proportionnelle à l'intensité de la corrosion. Ceci indique une activité d'inhibition de la corrosion sur la surface de l'acier. Le PEIMPA forme la couche la plus protectrice selon les mesures du R_t . L'observation visuelle montre une surface intacte. La capacité C_d maintient des valeurs comprises entre 60 et 120 $\mu\text{F cm}^{-2}$, typiques d'un processus de transfert de charge à double couche [50]. Cependant dans le cas du SP, le phosphate précipite immédiatement selon l'équation suivante :



De ce fait l'ion phosphate ne joue plus aucun rôle dans la corrosion, mais l'eau interstitielle devient plus alcaline dans le temps, favorisant la résistance à la corrosion par la formation d'une couche poreuse [52]. La présence du MHP semble être sans effet.

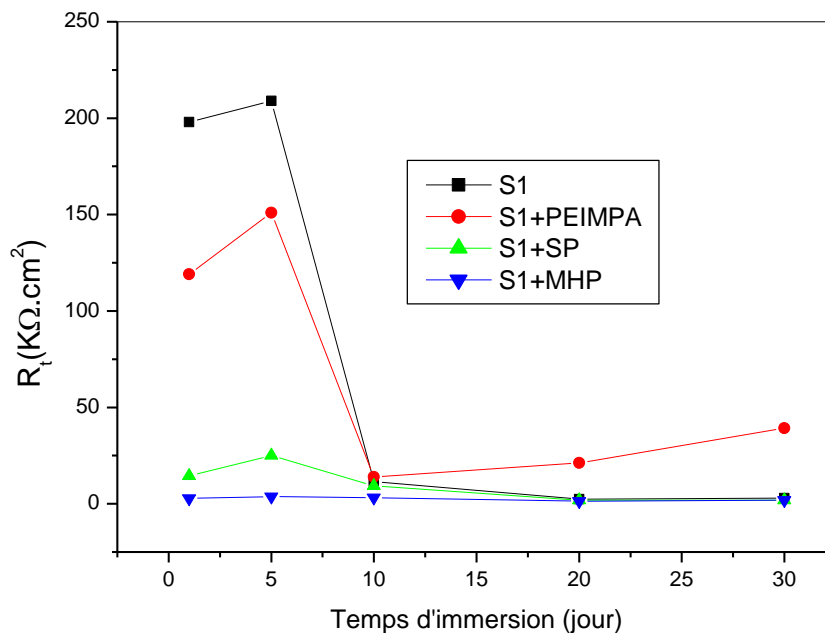


Figure 8. Evolution de R_t en fonction du temps des barres d'acier immergées dans la solution S1 avec et sans inhibiteurs.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

4.2 L'action des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier d'armature dans la Solution S2

4.2.1 suivi du potentiel libre et résistance de polarisation linéaire

L'effet des chlorures sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier de construction dans la solution simulant un environnement de béton, pendant une durée d'immersion de trente jours, sans et avec ajout d'inhibiteurs est représenté sur les courbes de la Figure 9.

On constate qu'en absence d'inhibiteurs le potentiel de l'acier de construction diminue globalement avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur quasi stable autour de -760 mV/SCE. Ce comportement met en évidence l'effet néfaste des chlorures, qui indique une corrosion active des aciers. En présence d'inhibiteurs, le potentiel est plus positif dans tous les cas. Les potentiels les plus positifs ont été obtenus en présence de PEIMPA; probablement cet inhibiteur favorise une action plus anodique que les deux autres produits.

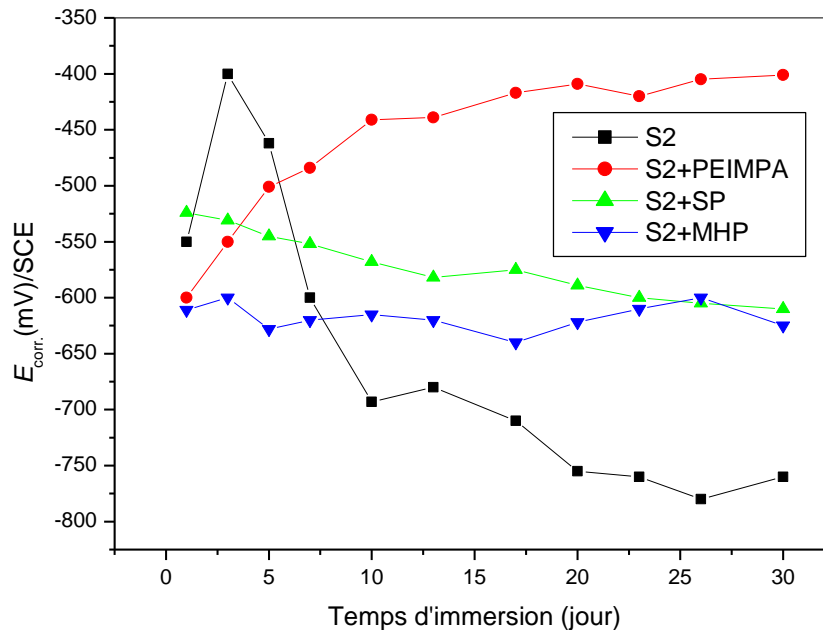


Figure 9. Variation en fonction du temps du potentiel de l'acier de construction dans la solution S2 sans et avec addition d'inhibiteurs.

Les mesures de la résistance de polarisation (R_p) ont été réalisées en tant que technique quantitative non destructive. Notant que la résistance de polarisation R_p est inversement proportionnelle à i_{corr} , tel que montré par l'équation de Stern-Geary [53].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

où i_{corr} est la densité de courant de corrosion ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), B la constante de Stern-Geary; et R_p la résistance de polarisation ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). La constante B peut être calculée en utilisant les constantes de Tafel β_a et β_c à l'aide de l'équation suivante :

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,203(\beta_a + \beta_c)}$$

où β_a et β_c sont respectivement les constantes de Tafel anodiques et cathodiques, respectivement. La valeur B de 26 mV est généralement utilisée pour un état actif, alors qu'une valeur de 52 mV est plus appropriée pour l'acier passif [53].

La valeur supposée dans le travail actuel est de l'ordre $B = 26 \text{ mV} / \text{SCE}$, basé sur l'expérience des études précédentes menées par Alonzo et Andrade ainsi que plusieurs auteurs [55-60].

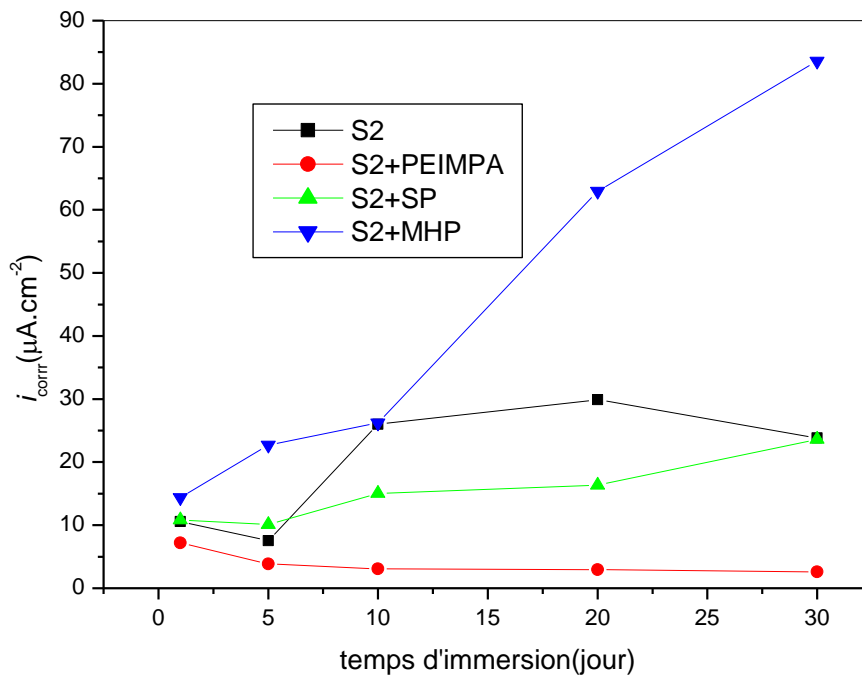


Figure10. Densité de courant de corrosion pour l'acier dans des solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant du Cl^- avec et sans inhibiteurs de corrosion pour un temps d'immersion jusqu'à 30 jours.

La figure 10 montre les valeurs de i_{corr} jusqu'à 30 jours d'immersion. Il est clair que la présence de PEIMPA entraîne une forte diminution de i_{corr} (inférieure à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), alors que l'effet inhibiteur de corrosion de Na_3PO_4 est très limité, ce qui est cohérent avec les résultats d' E_{corr} , comme illustré dans la figure9. Les valeurs i_{corr} de l'acier dans les solutions blanc et MHP après 30 jours d'immersion sont supérieures à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui indique que l'acier dans les deux solutions a un taux de corrosion plus élevé. Il convient de souligner que les valeurs i_{corr} mesurées dans ce travail sont un peu plus grandes que celles testées dans des

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

spécimens de béton [54,61]. Une attention particulière doit être adressée à cet effet. Le temps qui implique généralement 72 h de pré-passivation pour l'acier immergé dans la solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturé est insuffisant en raison du pH relativement faible (12,5) par rapport à celle de l'extrait de ciment (supérieur à 13), de sorte que la surface en acier ne peut pas former un film passif compact et stable; par conséquent, la corrosion se produit immédiatement après plusieurs heures; de plus l'aspect concernant les différentes interfaces acier / solution (solution poreuse dans le béton) est différent des solutions simulées de pores de béton et des spécimens de béton, car le béton offre de forte résistivité[61].

Les résultats des valeurs E_{corr} et i_{corr} prouvent en outre que le PEIMPA est un inhibiteur anodique avec une diminution de i_{corr} et une augmentation de E_{corr} , alors que Na_3PO_4 est un inhibiteur cathodique avec une légère diminution de i_{corr} et un E_{corr} moins noble. De plus, le MHP peut avoir le caractère d'un inhibiteur mixte en raison de sa valeur de E_{corr} qui semble être quasi stable autour de -630 mV/SCE (figure 9 et 10).

4.2.2 Impédance électrochimique

Les figures 11 (a,b,c,d) illustrent les diagrammes d'impédances électrochimiques (EIS) rapportés dans les plans de Nyquist et Bode pour les barres d'acier immergées dans la solution S2 avec et sans inhibiteurs. Les spectres EIS suggèrent que deux boucles capacitatives avec des constantes de temps s'ajustent mieux qu'une, comme en l'absence de chlorures. Le meilleur ajustement des diagrammes expérimentaux pour les barres d'acier en solution S2 a été obtenu en utilisant le circuit électrique équivalent illustré dans la figure suivante :

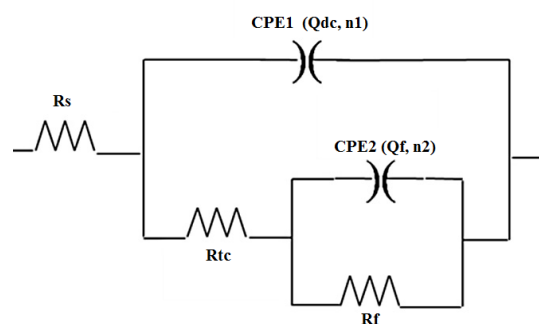


Figure 11. Circuit équivalent utilisé pour l'ajustage des résultats expérimentaux d'impédance d'acier immergé dans la solution S2 sans et avec inhibiteurs.

Dans ce circuit, R_s correspond à la résistance de la solution ou de l'électrolyte; la constante de temps (R_{ct} , CPE1) observée à des fréquences plus élevées (HF) comprises généralement entre 10^5 Hz et 10^3 Hz est associée à la capacité de la double couche et à la résistance de transfert de charge du processus de corrosion; tandis que la constante de temps (CPE2, R_f) à basses fréquences (LF) correspond au processus redox de la couche d'oxydes.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

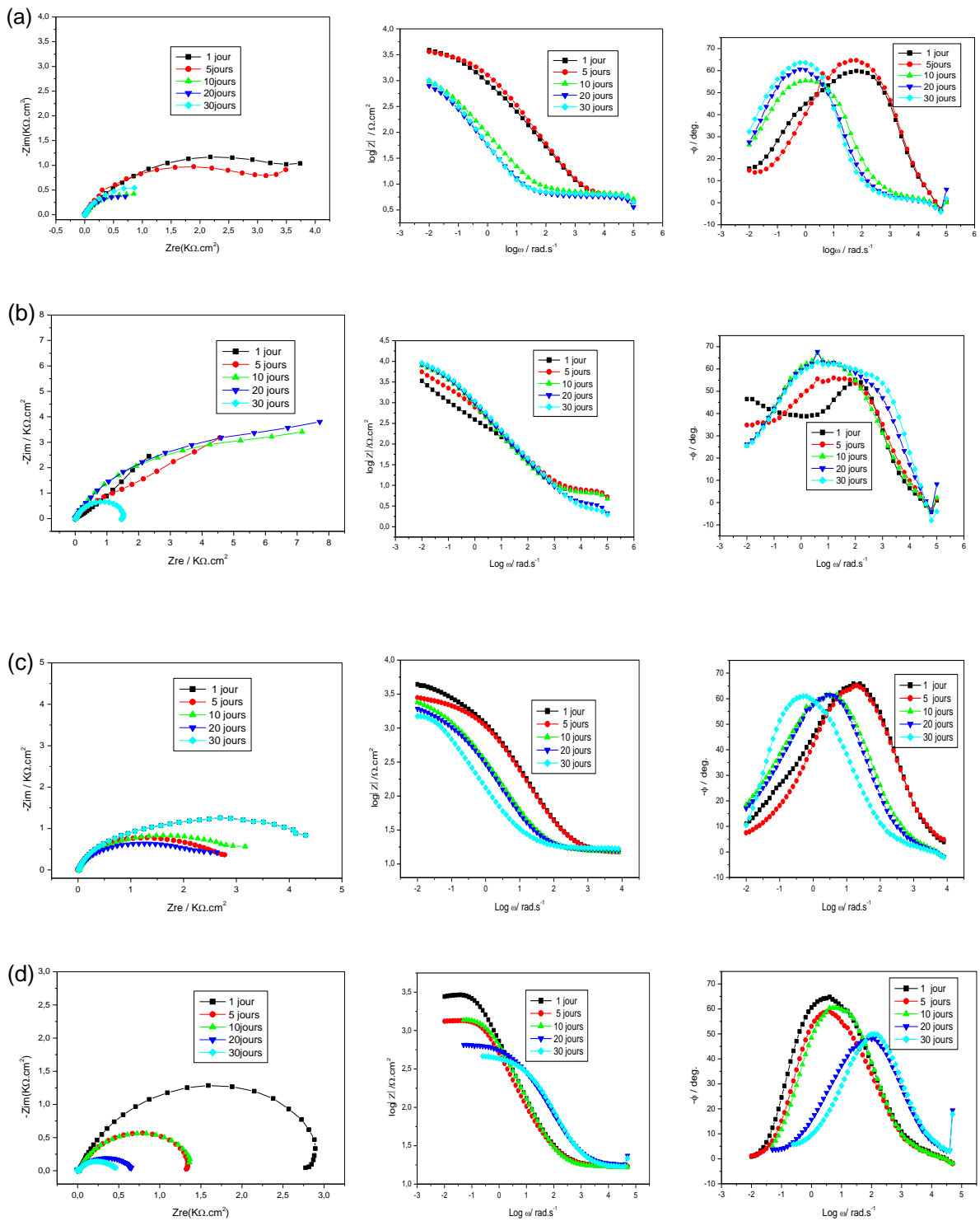


Figure 12. Diagrammes EIS des barres d'acier immergées dans divers milieux: (a): S2, (b): S2 + PEIMPA, (c): S2 + SP, (d): S2 + MHP.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

En raison de la rugosité de la surface de l'acier et de la caractéristique du film passif, l'élément à phase constante (CPE, exprimés en Q) a été employé. Le CPE est une description mathématique empirique de la réponse d'impédance et elle peut être définie par l'équation suivante

$$Z_{cpe} = Q^{-1}(i\omega)^{-n}$$

où Q est une constante réelle indépendante de la fréquence ($S^n \Omega^{-1} cm^{-2}$), n est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de n = 1, 0, -1, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits électriques : capacité (C), résistance (R) et inductance (L) respectivement, tandis que la valeur n = 0,5 correspond à l'impédance de Warburg (W). Les données d'ajustement des éléments correspondants dans le circuit électrique sont énumérées dans le tableau III.

La présence d'ions chlorure dans la solution (figure 13 (a)) conduit à la formation d'une couche moins stable avec le temps. Ceci est reflété par la diminution des taille des boucles pour les temps d'immersion plus importants: les boucles obtenues après 1 jour d'immersion sont plus grandes que celles obtenues après 30 jours; ceci correspond à une diminution de la résistance de transfert de charge et de la résistance de polarisation conjointement à une augmentation de la capacité de double couche (Qdl) et de la capacité de film passif (Qf) (tableau II). Par conséquent, en raison de l'action des ions Cl^- présents dans la solution, le film passif vieillit avec le temps et l'acier devient plus actif électrochimiquement, ceci est plus accentué avec le temps. Cet effet est confirmé par les faibles valeurs de la constante de dispersion n_2 qui sont liées à la micro-rugosité de la surface métallique [62], dû à la précipitation de certains produits de corrosion.

Les figures 11(b,c,d) représentent les courbes de Nyquist reflétant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution chlorée avec addition d'inhibiteur à différents temps d'immersion. Comme on peut le voir sur la figure (b), la résistance à la corrosion de l'acier d'armature est significativement améliorée en présence du PEIMPA dans la solution. Cette amélioration est plus remarquable à un temps d'immersion de 20 jours, ainsi, nous trouvons que les diagrammes EIS obtenus avec une solution chlorurée contenant cet inhibiteur de corrosion présentent des boucles plus grandes que celle du diagramme obtenu dans la solution sans inhibiteur. Cette différence de taille, correspond à une augmentation de la résistance de transfert de charge (Rct) et de la résistance passive du film (Rf), et à une diminution de la capacité double couche (Qdl) et la capacitance du film (Qf) (tableau II). Cependant, la forme

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

des spectres d'impédances pour le premier et le cinquième jour dans le cas de cet inhibiteur présente une certaine particularité se résumant dans l'apparition de la branche de Warburg. Ce comportement est lié généralement à une augmentation du mouvement des ions présents dans la solution et de l'oxygène dissous dans l'interface du film d'électrolyte, à la dissolution du film de surface et à la formation de produits de corrosion [63]. Dans ce cas, l'inhibition de la corrosion est difficile.

Dans le cas du SP nous trouvons que la taille des spectres obtenus est presque similaire à celle obtenue en son absence, voir un peu supérieure pour les temps 20 à 30 jours. Cela peut être dû à l'accumulation de certains produits à la surface de l'acier qui retarde la pénétration des agents agressifs.

La présence du monohydrogénophosphate de potassium (MHP) semble être sans effet dans la solution S2 durant toute la période d'immersion. Cet effet est traduit par la diminution des tailles des spectres d'impédances dès les premiers jours d'immersion.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Tableau 2 : Paramètres obtenus en ajustant les données expérimentales d'impédance présentées à la Fig. 13 pour différentes solutions

system	Times (days)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_t/10^4$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	n1	R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q/10^4$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	n2	W ($\text{k}\Omega \cdot \text{s}^{1/2}$)
Solution S2	1	6,91	0,340	0,889	0,78	6,245	2,113	0,46	----
	5	7,06	0,980	0,725	0,80	4,353	1,867	0,45	----
	10	8,34	0,600	2,304	0,70	1,423	9,886	0,45	----
	20	7,08	0,148	3,604	0,74	1,239	4,902	0,45	----
	30	7,87	0,980	3,120	0,80	1,142	9,421	0,71	
S2+PEIMPA	1	8,52	0,236	1,159	0,80	-----	-----	----	0,584
	5	8,52	2,288	2,195	0,69	-----	-----	----	0,842
	10	7,89	10,39	2,295	0,73	8,285	7,845	0,80	
	20	3,82	11,875	2,121	0,71	7,860	2,829	0,89	
	30	2,91	12,060	1,782	0,71	9,330	5,459	0,45	
S2+SP	1	9,63	0,800	1,766	0,84	2,108	5,474	0,51	
	5	16,46	1,000	1,099	0,89	1,218	4,989	0,72	
	10	9,742	0,924	2,373	0,79	1,204	9,973	0,56	
	20	10,35	0,800	2,505	0,80	0,733	14,54	0,68	
	30	10,92	0,052	4,082	0,82	1,054	2,138	0,81	
S2+MHP	1	17,52	0,810	2,453	0,81	2,947	9,463	0,94	
	5	11,04	0,200	5,526	0,77	0,787	0,911	0,98	
	10	10,69	0,093	3,733	0,81	0,860	0,818	0,78	
	20	10,81	0,102	8,620	0,70	0,353	1,963	0,42	
	30	11,76	0,043	2,537	0,88	0,268	1,515	0,33	

4.2.3. Test de polarisation potentiodynamique pour la corrosion par piqûres

La figure 14 montre les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier dans des solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant 3% NaCl(S2) additionnées des inhibiteurs testés pendant 720 h d'immersion. La courbe de polarisation potentiodynamique permet la détermination du potentiel de piqûre de l'acier, ainsi que la détection du seuil de la teneur en chlorure pour le début de la corrosion de l'acier [21-22]. En outre, il peut également fournir des potentiels de corrosion et des pentes de Tafel. On peut observer à partir des courbes de polarisation potentiodynamique que le potentiel d'électrode E augmente de façon continue dans la direction anodique jusqu'à une forte augmentation de la densité de courant i. Le

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

potentiel d'électrode à ce moment est habituellement appelé le potentiel de piqûre (E_{pitt}). Comme représenté sur la figure 14, on voit clairement que l'acier dans la solution à blanc (S2) et en présence respectivement les potentiels de piqûre du MHP présente l' E_{pitt} les plus bas environ $-0,660$ V, $-0,700$ V respectivement et le PEIMPA a l' E_{pitt} le plus élevé ($-0,150$ V). La valeur d' E_{pitt} de l'acier dans S2+SP et de l'ordre de ($-0,550$ V). En principe, plus la valeur E_{pitt} est élevée, moins la corrosion par piqûres est importante. Par conséquent, dans ce travail, l'acier dans la solution S2+PEIMPA a la plus petite tendance à la corrosion par piqûres, tandis que dans la solution à blanc, la corrosion par piqûres peut facilement se produire. Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice de la corrosion par piqûres pour les trois inhibiteurs testés est dans l'ordre suivant: PEIMPA > SP, par contre le MHP il favorise la corrosion par piqûre.

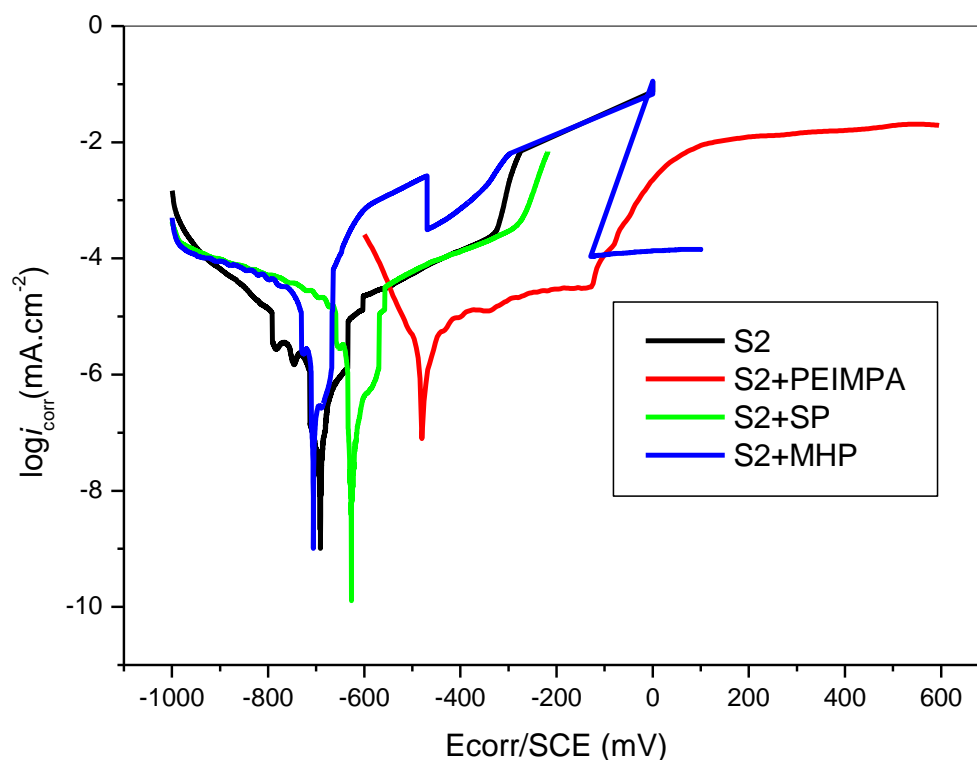


Figure 13. Courbes de polarisation potentiométrique de l'acier dans des solutions saturées de Ca (OH) 2 contenant du Cl⁻ avec différents inhibiteurs de corrosion à 720 h.

4.2.4 Valeurs du pH des solutions de simulation dans la solution S2

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 15. A partir de cette figure, nous voyons que les valeurs de pH des différentes solutions à l'immersion des échantillons d'acier sont assez

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

égales dans les échantillons, ce qui signifie que l'addition d'ions chlorure ou des inhibiteurs n'a pas d'effet significatif sur l'alcalinité de la solution simulée.

Cependant, après un temps d'immersion de 5 jours, une différence significative entre les valeurs de pH des différentes solutions est observée, à l'exception du PEIMPA, où on remarque que la valeur du pH ne varie pas d'une manière significative, ceci est probablement attribué à l'action anodique de cet inhibiteur. Ainsi, par rapport à la solution chlorurée (solution de référence), on observe un abaissement remarquable du pH de la solution contenant des chlorures ou du SP et du MHP. Cependant, le pH le plus bas est obtenu dans une solution chlorurée sans addition d'inhibiteur. Cette acidification des solutions peut s'expliquer par la présence d'ions Fe^{2+} résultant de la dissolution de l'acier; plus l'acidité de la solution est élevée, plus la concentration de Fe^{2+} est élevée. Ainsi, selon la valeur du pH, la solution chlorurée sans inhibiteur contiendra normalement une concentration d'ions Fe^{2+} supérieure à celle des solutions contenant l'inhibiteur. Cela signifie que la présence d'un inhibiteur dans la solution réduit considérablement la dissolution de l'acier d'armature. Il faut toutefois garder à l'esprit que la diminution des valeurs de pH de 12,5 à une valeur neutre indique généralement le début de la propagation de la corrosion pour l'acier après l'étape de déclenchement de la corrosion.

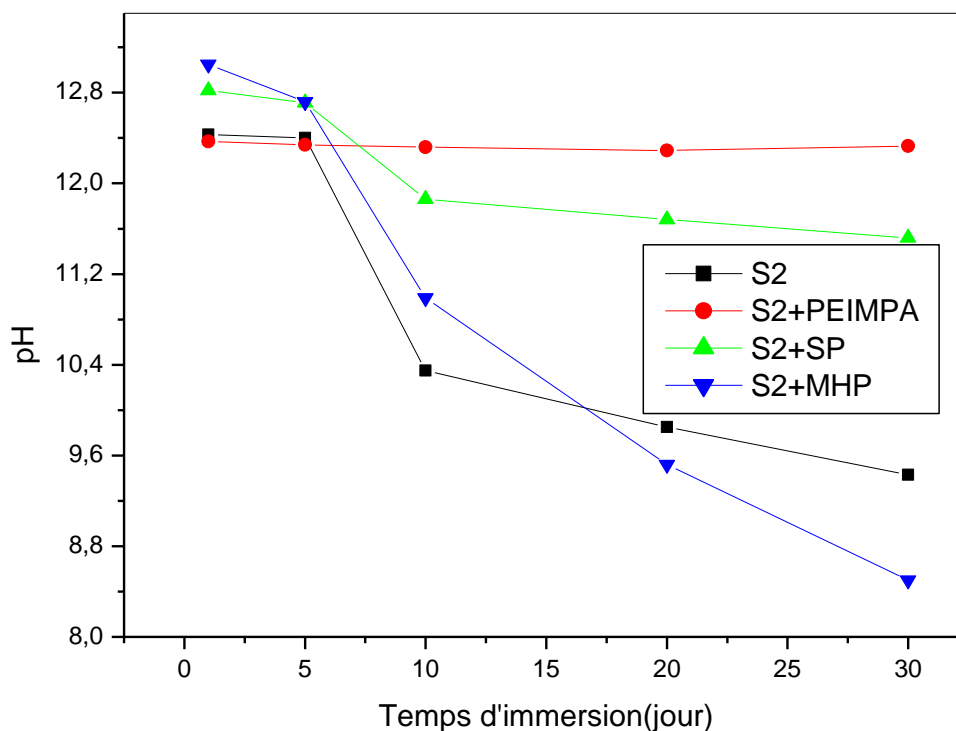


Figure 14. Valeurs de pH des solutions saturées de $Ca(OH)_2$ contenant du Cl^- avec et sans inhibiteurs de corrosion jusqu'à 30 jours d'immersion

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

4.2.5 Caractérisation de l'état de surface

La figure 15 montre les macrographies et les micrographies soulignant l'état de surface de l'acier d'armature après 30 jours d'immersion dans une solution chlorurée sans ajout d'inhibiteur de corrosion. A partir de cette figure, l'action dommageable des ions chlorure peut être clairement révélée. Ainsi, on voit que la surface de l'échantillon immergé dans la solution chlorurée est sévèrement attaquée, ce qui est traduit par la présence de beaucoup de piqûres et une forte teneur en rouille.

La figure 15 (a) montre la morphologie de la surface de l'acier étudié après son immersion dans la solution S2 pendant 30 jours. La micrographie (SEM), avec un grossissement de 100 fois, montre des fissures dans la couche formée par les produits de corrosion. La figure 15 (b) montre un agrandissement de l'une des fissures. Après observation au MEB, les échantillons ont été soumis à une analyse EDX afin d'identifier la nature et la composition chimique des produits de corrosion ainsi que le dépôt formé sur la surface de l'acier. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures 15.

Comme on peut le voir, des pics caractéristiques de la phase de ferrite (solution solide d'insertion de carbone dans le fer) sont observés sur le spectre. Cela est dû à leur quantité élevée dans l'acier d'armature. Nous pouvons également remarquer la présence de pics spécifiques de Ca et Cl. La présence de ces deux éléments sur la surface des aciers provient de la solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du chlorure de sodium ajouté (NaCl), qui affirment que l'oxydation du fer en milieu alcalin chloruré conduit à la formation de la rouille.

La figure 16 reflète l'état de la surface d'acier immergée dans la solution S2 avec l'inhibiteur PEIMPA, puisque il a représenté des propriétés inhibitrices satisfaisantes. Nous notons que la surface est beaucoup moins attaquée, ce qui est démontré par une diminution remarquable de la quantité de piqûres ainsi que dans la teneur en rouille. Le grossissement a révélé que la surface a complètement changé par rapport à celle observée en son absence. Ceci indique la formation d'un autre film sur la surface de l'acier.

Les spectres EDX obtenus dans la solution simulée avec addition d'inhibiteur sont représentés sur la figure 16. Comparés à ceux obtenus en solution sans inhibiteur, ces spectres présentent, d'une part, des pics caractéristiques de phosphore (P) et, d'autre part, des pics spécifiques de calcium (Ca). Cela signifie que le dépôt formé sur la surface de l'acier ne peut provenir que de l'inhibiteur utilisé.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

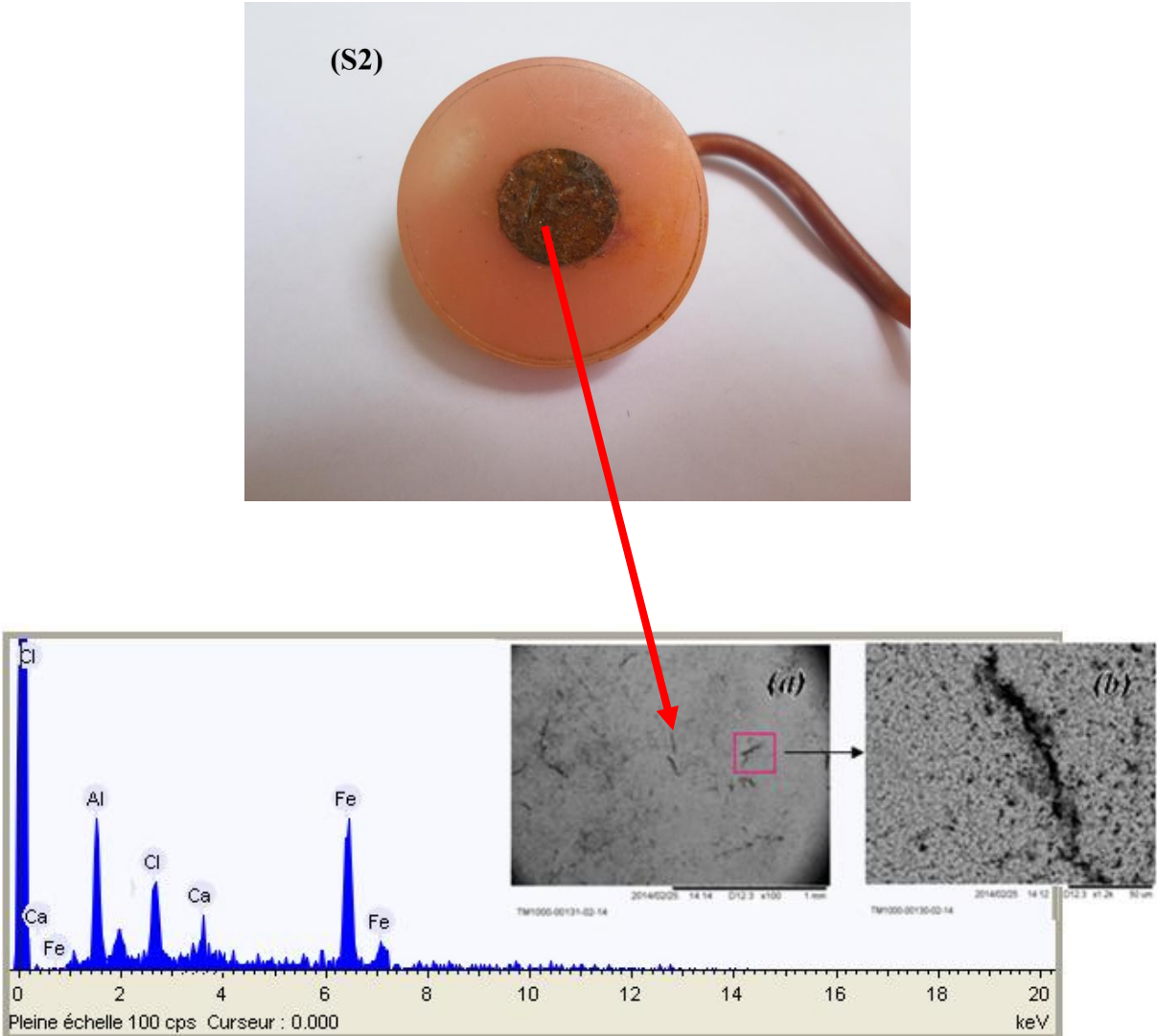


Figure 15. Micrographie MEB (a) et (b) son grossissement pour la surface de l'acier après immersion dans S2 pendant 30 jours et l'analyse EDX correspondant.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

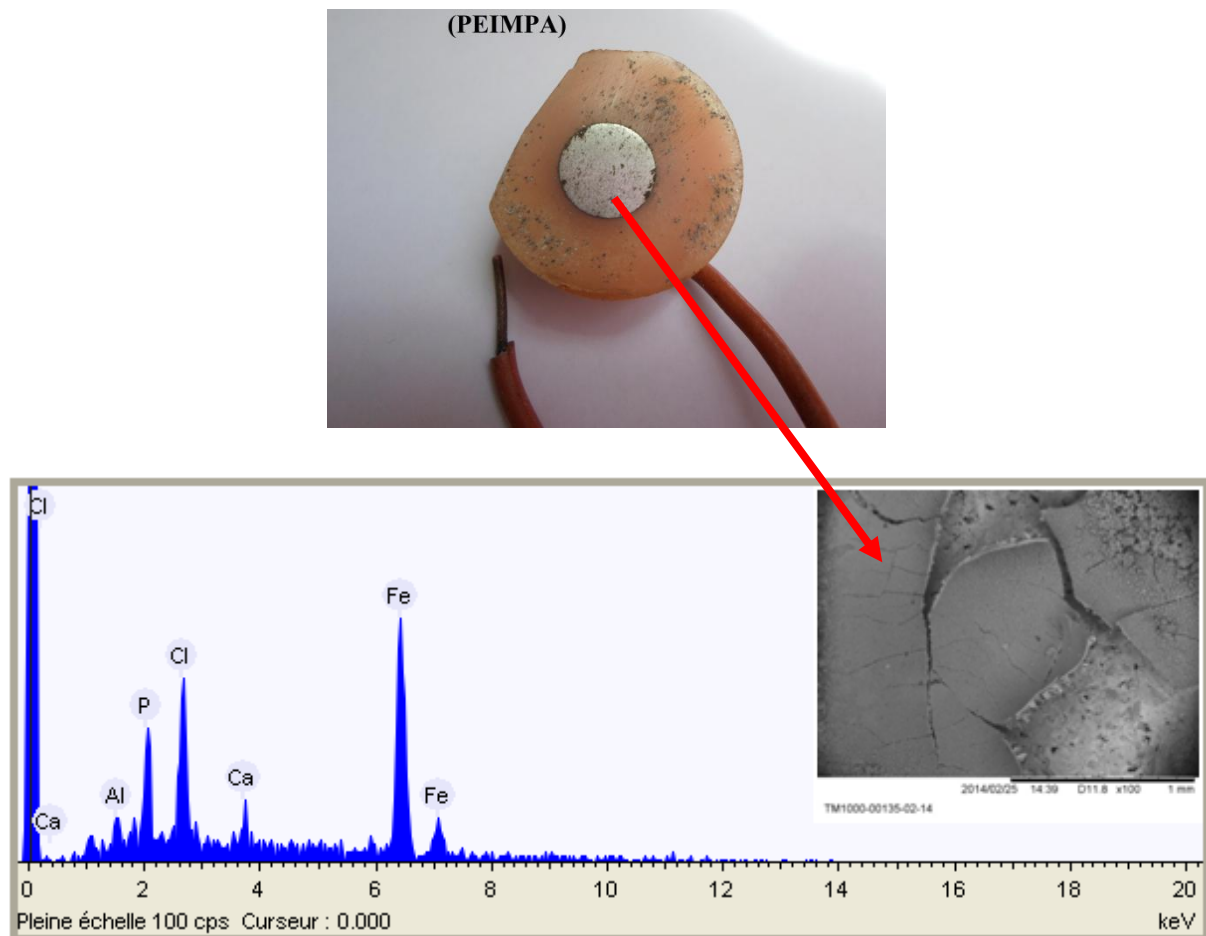


Figure 16. Micrographies SEM pour la surface de l'acier après immersion dans S2 + $10^{-2}\%$ de PEIMPA pendant 30 jours et analyse EDX correspondante.

5. Discussion des résultats

A partir des résultats obtenus par différents tests électrochimiques, il a été montré que l'acier d'armature dans la solution sans chlorure présente une certaine stabilité pendant une période de cinq jours. Cette stabilité est assurée par la formation de film passif sur la surface de l'acier en raison de l'alcalinité de la solution simulant le béton sain. Il est à noter que la composition de ce film de passivation est variable; il dépend de divers paramètres tels que la composition de la solution simulée, le pH de la solution et les conditions de surface de l'acier d'armature.

Notons que Nagayama et Cohen, [66] ainsi que Kruger et Calvert [67] ont suggéré que les principaux composants de ce film passif sont les oxydes de Fe_3O_4 ou de $\gamma-Fe_2O_3$. Yonezawa et Ashworth [68] ont trouvé que dans une solution saturée de $Ca(OH)_2$, une couche discontinue de $Ca(OH)_2$ était présente sur la surface du métal. De plus, l'addition d'ions chlorure à une concentration de 3% a eu un effet néfaste notable sur le comportement à la corrosion de l'acier. Cet effet a été reflété par les évolutions des différents paramètres

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

électrochimiques: augmentation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}); déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}), du potentiel de piqûration (E_{pit}) vers des valeurs moins nobles; et diminution de la résistance de polarisation (R_p). En effet, les chlorures ont deux actions sur le mécanisme de corrosion de l'acier: (1) ils augmentent la conductibilité ionique de l'électrolyte, ce qui facilite le transport des ions vers l'interface métal-solution; et (2) en raison de leur petite taille et des imperfections éventuelles qui peuvent exister dans le film passif, elles provoquent une dégradation localisée de la couche passive. Aux sites où la couche passive a été détruite, la dissolution de l'acier se produit (sites anodiques), tandis que les surfaces qui restent passives correspondent aux sites cathodiques. Ainsi, le rapport élevé cathode / anode favorise la progression localisée et en profondeur de la corrosion. Le mécanisme de réaction de ce type de corrosion est très complexe, car la composition de la solution dans la fosse est modifiée par rapport à la solution interstitielle qui l'entoure. Cependant, il peut être remarqué que ces réactions provoquent une chute importante du pH de la solution dans la zone environnante des fosses, ce qui cède la place à une autre forme de corrosion de l'acier - généralement, une corrosion uniforme.

L'effet néfaste des ions chlorure a également été identifié par des méthodes d'analyse de surface, qui consolident les résultats obtenus par les techniques électrochimiques. Ainsi, des observations microscopiques métallographiques et à balayage ont montré que la surface de l'échantillon immergé dans la solution contenant du chlorure est sévèrement attaquée. Cette attaque, qui reflète l'effet négatif des chlorures, se manifeste par la présence d'une grande quantité de piqûres et la présence de la rouille verte qui est un produit de corrosion du fer dans un milieu chloré alcalin.

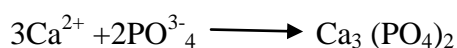
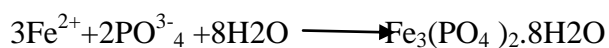
En ce qui concerne l'effet inhibiteur des composés testés, les résultats obtenus ont montré que l'addition du PEIMPA (polyéthylèneméthylène phosphonique acid) ce composé organique à la solution chlorurée améliorerait significativement la résistance de l'acier des barres d'armature contre la corrosion due aux chlorures. Notons que cette amélioration a été confirmée par toutes les techniques électrochimiques utilisées. Ainsi, les mesures OCP indiquent que le potentiel d'électrode devient plus noble avec le temps en présence d'inhibiteur. Les courbes de polarisation indiquent que les échantillons d'acier immergés dans la solution chlorurée avec addition d'inhibiteur montrent une diminution remarquable de la densité de courant de corrosion et un déplacement du potentiel E_{corr} et E_{pit} vers des valeurs positives.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

De plus, l'EIS montre que les diagrammes de Nyquist enregistrés en présence de l'inhibiteur présente des boucles capacitives plus grandes que celles obtenues dans la solution sans inhibiteur, ce qui correspond à une augmentation significative de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de la résistance au film de passivation R_f .

Concernant l'action du mécanisme de l'inhibiteur, les résultats obtenus sur l'évolution du potentiel de corrosion indiquent que ce composé joue le rôle d'inhibiteur anodique. Ainsi, il agit sur les sites anodiques, ce qui permet de rejeter la réaction de dissolution du métal. On peut donc affirmer que cet inhibiteur peut agir par deux mécanismes différents: premièrement, en raison de son caractère passivant, il favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer, ce qui renforce la passivation des barres d'armature; et, d'autre part, il provoque la formation d'un dépôt qui contient des entités en phosphates sur la surface de l'acier, qui joue un rôle de barrière physique entre le métal et la solution agressive. Les observations métallographiques, ainsi que les images SEM et l'analyse EDX, confirment cette action.

Pour le phosphate trisodique Na_3PO_4 , on peut considérer cet inhibiteur comme inhibiteur cathodique d'après les résultats du potentiel de corrosion. Le Na_3PO_4 peut réagir avec le Fe^{2+} libéré et l'additif Ca^{2+} pour former des dépôts compacts adhérant à la surface de l'acier, comme indiqué dans les équations suivantes[69] :



Les dépôts bloquent la diffusion de l'oxygène vers la surface de l'acier et réduisent ainsi la vitesse de réduction de l'oxygène cathodique, ce qui entraîne finalement la diminution du taux de corrosion. Cependant, les ions Cl^- ont encore la capacité de détruire le film passif, de sorte que la réaction anodique ne sera pas retardée, ce qui traduit l'action assez limitée de cet inhibiteur. Ceci peut s'expliquer encore par la quantité des chlorure utilisée dans ce travail qui est de 0,5 M. Cette concentration est supérieure au seuil d'initiation de la corrosion ($[Cl^-] / [OH^-] = 5$). D'après Garce's et al. [70], pour un rapport $[Cl^-] / [OH^-] \geq 1$, la vitesse de corrosion augmente considérablement. Peut-être que pour une concentration en chlorure plus faible, le SP sera capable d'inhiber la corrosion des armatures.

Parailleurs, il faut toujours garder à l'esprit qu'une forte corrosion par piqûres est susceptible de se produire lorsqu'une quantité insuffisante d'inhibiteurs est utilisée [71]. Par conséquent, les inhibiteurs doivent être présentés en concentration suffisamment élevée par rapport à Cl^-

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

(au moins avec une quantité égale). Il convient également de noter que la prévention ou le retard de la corrosion par les inhibiteurs de corrosion a été généralement accepté [72], tandis que des résultats controversés ont été trouvés concernant la réduction de la corrosion pendant la période de propagation de la corrosion par les inhibiteurs [73,74]. Pour cela nous pensons que le monohydrogénophosphate de potassium (MHP) a été introduit dans la solution corrosive à une concentration insuffisante.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

Conclusion

Le but de la présente étude était d'étudier l'effet inhibition du trois composés : deux sels minéraux, le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4) et un composé organique : l'acid polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA) sur le comportement à la corrosion de l'acier de construction dans une solution simulant la solution interstitielle de béton sain et contaminée par l'addition d'ions chlorure. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude:

1. Les barres d'armature en acier dans une solution sans chlorure présentent une certaine stabilité électrochimique assurée par la formation d'un film passif sur la surface de l'acier en raison de l'alcalinité élevée de la solution du béton simulée.
2. L'addition d'ions chlorure à une concentration de 3% à un effet néfaste notable sur le comportement à la corrosion de l'acier. Les chlorures provoquent, d'une part, une augmentation de la conductibilité ionique de l'électrolyte et, d'autre part, la rupture de la couche passive en raison de leur petite taille et des éventuels défauts qui peuvent exister dans le film passif.
3. L'addition du PEIMPA à la solution chlorurée a considérablement amélioré la résistance de l'acier des barres d'armature contre la corrosion par piqûres générée par les chlorures. Cette amélioration a été confirmée par toutes les techniques électrochimiques utilisées. Les résultats obtenus sur l'évolution du potentiel de corrosion indiquent que ce composé joue le rôle d'inhibiteur anodique. Ainsi, il agit sur les sites anodiques permettant une diminution de la vitesse de la réaction de dissolution du métal. L'analyse EDX a indiqué la présence du phosphore sur la surface de l'acier, suggérant la présence du complexe Fe-PEIMPA. On peut donc affirmer que cet inhibiteur agit par deux mécanismes différents: d'abord, en raison de son caractère passivant, il favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer, ce qui renforce la passivation des barres d'armature; d'autre part, il provoque la formation d'un dépôt, qui joue un rôle de barrière physique entre le métal et la solution agressive.
4. Malgré les dépôts formés par la présence du Na_3PO_4 et le fer issu de processus de dissolution et l'additif Ca^{2+} , il semble que la contribution du Na_3PO_4 a un effet assez limité dû à la pénétration des ions Cl^- dans le film passif. Par contre le monohydrogénophosphate de potassium (MHP) n'a présenté aucun effet.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

5. Malgré son effet protecteur dans la solution simulée, l'effet inhibiteur du PEIMPA doit être testé impérativement dans du béton réel.

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

References

- [1] Lee H-S, Saraswathy V, Kwon S-J and Karthick S Corrosion inhibitors for reinforced concrete: A review Intech 2018 chapter5.
- [2] Saraswathy V, Song HW (2007) Improving the durability of concrete by using inhibitors, J Building and Environment 42: 464-472
- [3] Karthick SP, Madhavamayandi A, Murlidharan S, Saraswathy V (2016) Electrochemical process to improve the durability of concrete structures. Journal of Building Engineering. 7: 273-280
- [4] Krolkowski A, Kuziak J (2011) Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for the steel in concrete. Electrochim Acta 56(23): 7845-7853
- [5] Vamisi Priya P, Siva Prasad Rao N (2017) Comparative study on various methods used for corrosion protection of rebar in concrete. Int j Appl Res 3(1): 426-431
- [6] Christodoulou C, Glass G, Webb J, Austin S, Goodier C (2010) Assessing the long-term benefits of impressed current cathodic protection. Corros Sci 52(8):2671-2679
- [7] Jiang SB, Jiang LH, Wang ZY, Shuya Bai MJ, Song S, Yan X (2017) Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. Construction and Building Mater 150: 238-247
- [8] Zheng H, Li W, Ma F, Kong Q (2012) The effect of a surface applied corrosion inhibitor on the durability of concrete. Construction and Building Mater 37: 36-40
- [9] El-Hacha R, Mirmiran A, Cook A, Rizkalla S (2011) Effectiveness of surface-applied corrosion inhibitors for concrete bridges. J Mater Civil Engineering 23(3): 271- 280
- [10] Monticelli C, Frignani A, Brunoro G, Trabanelli G, Zucchi F, Tassinari M (1993) Corrosion inhibition of steel in alkaline chloride solutions. Corros Sci 35:1483-9
- [11] Tommaselli MAG, Mariano NA, Kuri SE (2009) Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components. Construct Build Mater 23: 328-33
- [12] Monticelli C, Frignani A, Balbo A, Zucchi F (2016) Influence of two specific inhibitors on steel corrosion in a synthetic solution simulating a carbonated concrete with chlorides. Mater Corros 62(2):178-86
- [13] Zafeiropoulou T, Rakanta E, Batis G (2011) Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortars. Progress Org Coat 72: 175-80
- [14] Mechmeche L, Dhouibi L, Ben Ouezdou M, Triki E, Zucchi F (2008) Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens. Cem Conc Compos 30: 167-73

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

- [15] Goñi S, Andrade C (2011) Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. *Cem Conc Res* 20(4): 525–39
- [16] Xu LJ, Jiang L, Xing F(2010) Influence of N, N0-dimethylaminoethanol as an inhibitor on the chloride threshold level for corrosion of steel reinforcement. *Mater Corros* 61(9): 802–809.
- [17] Dhouibi L, Triki E, Raharinaivo A, Trabanelli G, Zucchi F(2000) Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete. *Br Corros J* 35(2): 145–149
- [18] Etteyeb N, Dhouibi L, Takenouti H, Alonso MC, Triki E (2009) Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 . *Electrochim Acta* 52: 7506–12
- [19] Etteyeb N, Dhouibi L, Sanchez M, Alonso C, Andrade C, Triki E (2007) Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components. *J Mater Sci* 42: 4721–30
- [20] Andrade C, Alonso C, Acha M, Malric B (1992) Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete. *Cem Concr Res* 22:869–881.
- [21] Alonso C, Andrade C, Argiz C, Malric B (1996) $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. *Cem Concr Res* 26(3): 405–15
- [22] Ngala VT, Page CL, Page MM (2003) Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate. *Corros Sci* 45:1523–1537
- [23] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal EE, Diab A (2010) Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. Variation in pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and inhibitive ions. *Corros Sci* 52(5): 1675-1683
- [24] Nahali N, Dhouibi L, Idrissi H (2015) Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution. *Construct and Buil Mater* 78: 92-101
- [25] Yohai L, Vazquez M, Valcarce MB (2013) Phosphate ions as corrosion inhibitors for steel in chloride rich environments. *Electrochimica Acta* 102: 88-96
- [26] Yohai L, Valcarce MB, Vazquez M (2016) Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. *Electrochimica Acta*. 202: 316-324
- [27] Tritthart J (2003) Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete. *Cem Concr Res* 33(6): 829-834
- [28] Nakayama N. (2000) Inhibitory effects of nitrilotris(methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. *Corros Sci* 42: 1897–920

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

- [29] Garcia C, Gourbin G, Ropital F, Fiaud C. (2001) Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance. *Electrochim Acta* 46(7): 973–985
- [30] Starostina M, Smorodin A, Gal-Or L (1999) Inhibition by phosphates of mild steel and cast iron in cooling water. *Mater Perform* 32(3): 52–8
- [31] Cushner MC, Melhior WC, Przybylinski JL (1990) Effect of iron(II) on the performance of calcium carbonate inhibitors = Influence du fer(II) sur les performances des inhibiteurs de carbonate de calcium. *Mater Perform* 29(1): 49–52
- [32] Sekine I, Hirakawa Y (1986) Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 3% Sodium Chloride Solution. *Corrosion* 42(5) :272–277
- [33] Fang JL, Li Y, Ye XR, Wang ZW, Liu Q (1993) Passive films and corrosion protection due to phosphonic acid inhibitors. *Corrosion* 49(4): 266–71
- [37] Rajendran S, Apparao BV, Palaniswamy N (1998) Corrosion inhibition by phenylphosphonate and Zn. *Anti-Corros Methods Mater* 45(3): 158–61
- [35] Gunasekaran G, Palaniswamy N, Apparao BV, Muralidharan VS (1997) Synergistic inhibition in low chloride media. *Electrochim Acta* 42(9): 1427–1434
- [36] To XH, Pebere N, Peleprat N, Boutevin B, Hervaud Y. A (1997) corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corros Sci* 39: 1925–34
- [37] Etteyeb N, Sanchez M, Dhouibi L, Alonso C, Andrade C, Triki E (2006) Corrosion protection of steel reinforcement by a pretreatment in phosphate solutions: assessment of passivity by electrochemical techniques. *Corros Eng Sci Technol* 41(4):336–341
- [38] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal EE, Diab A (2010) Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. *Corros Sci* 52(2): 292–302
- [39] Haran BS, Popov BN, Petrou MF, White RE (2000) Studies on galvanized carbon steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. *ACI Struct J* 97(4): 425–31
- [40] Andrade C. Corrosion of steel reinforcement, Chapter 6, *Environmental Deterioration of Materials*, Editor A. Moncmanov, Slovakia; 2007, p. 185.
- [41] Andrade C, Page CL (1986) Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effects. *B Corros J* 21(1):49–54
- [42] Mammoliti LT, Brown LC, Hansson C, Hope BB (1996) The influence of surface finish of reinforcing steel and ph of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. *Cem Conc Res* 26(4): 545–50

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

- [43] Alonso C, Castellote M, Andrade C (2002) Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. *Electrochim Acta* 47: 3469–3481
- [44] Ferrah N, Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2011) Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269: 17–24
- [45] Koudela M, Sanchez J, Angustinsky J (1982) On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions. *J Electrochem Soc* 192: 1186-1191
- [46] Nobel Pujol-Lesueur V. Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris6,2004.France
- [47] Xian Ming S, Zheng Xian Y, Tuan Anh N, Zhi Yong S, Recep A, Shizhe S (2000) An electrochemical and microstructural characterization of steelmortar admixed with corrosion inhibitors. *Science in china Series E: Technological Sciences* 52: 52-66
- [48] Diaz B, Joiret S, Keddam M, Novoa XR, Perez MC (2004) Takenouti H. Passivity of iron in red mud's water solutions. *Electrochim Acta* 49: 3039–48
- [49] Eichler T, Isecke B, Babler R (2009) Investigations on the re-passivation of carbon steel in chloride containing concrete in consequence of cathodic polarization. *Mater Corros* 60: 119–129
- [50] Epelboin I, Keddam M, Takenouti H (1972) Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *J Appl Electrochem* 2: 71-79
- [51] Caprani A, Epelboin I, Morel P, Takenouti H (1995) In: Proceedings of the 4th European symposium on corrosion inhibitors. Ferrara
- [52] W. G. Hime Discussion of the paper: 'Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite' by L. Dhoubi, E. Triki, M. Salta, P. Rodrigues and A. Raharinaivo *Mater. Struct.* 36 (October 2003) 530-540 *Material's and Structures" / Matériaux et Constructions*, Vol. 37, November 2004, p 663.
- [53] Stern M, Geary AL (1975) Electrochemical polarization I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J Electrochem Soc* 104(1):56–63.
- [54] Andrade C, Alonso C (1996) Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Constr Build Mater* 10: 315-328
- [55] Alonso C, Andrade C, Gonzalez JA (1988) Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. *Cem Concr Res* 8: 687-698

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

- [56] Ismail M, Ohtsu M (2006) Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy. *Construct Build Mater* 20: 458–469
- [57] Flis J, Sabol S, Pickering HW, Sehgal A, Osseo-Asare K, Cady PD (1993) Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates. *Corrosion* 49(7): 601–613
- [58] Bjegovic D, Miksic BA, Stehly RD (2000) Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete. *Mater Corr* 51: 444-452
- [59] Morris W, Vico A, Vazquez M, De Sanchez SR (2002) Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corros Sci* 44: 81–99
- [60] Pech-Canul MA, Castro P (2002) Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere. *Cem Concr Res* 32: 491–8
- [61] Jin-jie S, Wei S (2012) Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions. *Int J Min Met Mater* 19: 38-47
- [62] Dhouibi L, Triki E, SaltaM , Rodrigues P, Raharinaivo A (2003) Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite. *Materials'and Structures / Matériaux et Constructions* 36: 530-540
- [63] H. Nahali Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion .Thèse de doctorat École doctorale matériaux de Lyon (France) 2015.
- [64] Hurley MF, Scully JR (2006) Threshold chloride concentrations of selected corrosion-resistant rebar materials compared to carbon steel. *Corrosion* 62: 892-904.
- [65] Moreno M, Morris W, Alvarez MG, Duffó GS (2004) Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content. *Corros Sci* 46: 2681-2699
- [66] Nagayama M, Cohen M (1963) The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution: II . Effect of Ferrous Ion and pH on the Behavior of Passive Iron . *J Electrochem Soc* 110: 670–680
- [67] Kruger J, Calvert JP (1967) Ellipsometric-Potentiostatic Studies of Iron Passivity: I Anodic Film Growth in Slightly Basic Solution. *J Electrochem Soc* 114: 43–49
- [68] Yonezawa T, Ashworth V (1988) Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete. *Corrosion* 44: 489–499

CHAPITRE IV Etude de l'effet d'inhibition de trois inhibiteurs de corrosion d'acier de construction dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton sain et contaminé par des chlorures.

[69] Reffass M, Sabot R, Jeannin M, Berziou C, Refait P (2009) Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in $\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ electrolytes. *Electrochim Acta* 54: 4389-4396

☑ [70] Garcés P, Andrade MC, Saez A, Alonso MC (2005) Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period. *Corros Sci* 47:289-306

[71] Söylev TA, Richardson MG (2008) Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Constr Build Mater* 22: 609-622

[72] Chen YF, Wang W, Yang JX (2007) Inhibition effects of di-(2-ethylhexyl)-sebacate on corrosion of reinforcing steel in stimulated concrete pore solution. *J Univ Sci Technol Beijing* (in Chinese), 29: 21.

[73] Nguyen TA, Shi XM (2009) A mechanistic study of corrosion inhibiting admixtures, *Anti-Corros Methods Mater* 56: 3-12

[74] Trépanier SM, Hope BB, Hansson CM (2001) Corrosion inhibitors in concrete: part III. Effect on time to chloride- induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar. *Cem Concr Res* 31:713-718

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été de donner une contribution aux études de l'inhibition de la corrosion des aciers dans différents milieux agressifs. A cet effet on a réalisé deux études : La première étude a été de voir l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M par le polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique. La deuxième est consacrée à l'étude de l'effet d'inhibition de trois composés : deux sels minéraux, le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4) et un composé organique : l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA) sur le comportement à la corrosion de l'acier de construction dans une solution simulant la solution interstitielle de béton sain et contaminée par l'addition d'ions chlorure.

Les études que nous avons menées ont été effectuées en faisant appel aux méthodes électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) ainsi qu'à la méthode de perte de masse (gravimétrie). Pour la caractérisation des surfaces, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse (EDX) a été également utilisée.

Pour la première étude les résultats obtenus, ont révélé que le composé testé à savoir l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique est performant contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M et que son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de sa concentration pour atteindre une valeur optimale qui est de 90 % (mesure potentiométrique), et inversement elle diminue avec la température.

Les expériences de polarisation potentiométrique montrent que le PEIMPA agit comme un inhibiteur mixte et que la réduction de l'hydrogène s'effectue selon un mécanisme d'activation pure. Concernant le mode d'adsorption sur la surface de l'acier, les résultats trouvés ont vérifié le modèle de Langmuir et l'inhibition de la corrosion est probablement due à l'adsorption de PEIMPA sur la surface métallique et au blocage de ses sites actifs par le phénomène d'adsorption physique et chimique.

Les observations au MEB et les analyses EDX, nous ont permis de se renseigner sur l'état de surface des échantillons d'acier immergé dans la solution HCl 1M seul ou en présence du PEIMPA, de mettre en évidence les produits de corrosion (oxyde/hydroxyde) formés à la surface de l'acier, et d'approcher le mécanisme d'adsorption du PEIMPA à la surface de l'acier. Ceci nous a également permis la quantification des éléments présents à la surface.

Comme perspectives à cette étude, il est intéressant afin de mieux comprendre les différentes interactions entre milieu corrosif et acier (avec et sans inhibiteur), d'approcher cette thématique en utilisant les calculs de la chimie théorique et les combiner avec les résultats expérimentaux.

La deuxième étude a été réalisée dans deux solutions : (S1) une solution saturée d'hydroxyde de calcium pour simuler l'électrolyte des pores du béton sain, (S2) une solution saturée d'hydroxyde de calcium contenant du chlorure de sodium (NaCl) à 3% (concentration moyenne en chlorures de l'eau de mer méditerranéenne) pour simuler un environnement de béton contaminé par les chlorures. Les résultats obtenus confirment la formation d'un film passif sur la surface de l'acier de construction en raison de l'alcalinité élevée de la solution du béton simulée, néanmoins ce film se détruit en présence des chlorures.

L'addition du PEIMPA aux solutions électrolytiques a considérablement amélioré la résistance de l'acier des barres d'armature contre la corrosion, ceci est remarqué dans les valeurs du potentiel mesuré qui sont plus positives dans les deux cas suggérant un caractère anodique de cet inhibiteur. L'augmentation des tailles des spectres d'impédance en présence du PEIMPA par rapport en son absence donne un signe sur l'augmentation des valeurs des résistances de transferts de charges reflétant la présence d'un film protecteur qui retarde le processus de dissolution des barres d'armatures. En outre, les courbes de polarisation potentiodynamique fournissent le résultat que le PEIMPA est un parfait inhibiteur qui empêche la corrosion par piqûres. Les observations visuelles ainsi que ceux par MEB couplé à l'analyse EDX confirment les résultats des études électrochimiques.

Concernant le phosphate trisodique Na_3PO_4 sa contribution est assez limitée. Cette faible contribution est traduite par les tailles des spectres d'impédances qui n'ont pas évolué d'une façon significative dans les deux solutions électrolytiques malgré les dépôts formés par le fer issu de processus de dissolution et l'additif Ca^{2+} qui forme en quelque sorte un film passif, qui se déforme par la pénétration des ions Cl^- et les agents corrosifs dans le film passif. Par contre le monohydrogénophosphate de potassium (MHP) n'a présenté aucun effet à cause probablement de son introduction dans la solution corrosive à une concentration insuffisante.

Cependant, il est impératif de tester ces composés dans du béton réel, pour voir leur comportement vis-à-vis de la corrosion des aciers d'armatures.

Publication

RESEARCH

Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid

Merah Salah^{1,2} · Larabi Lahcène¹ · Abderrahim Omar³ · Harek Yahia¹

Received: 2 April 2016 / Accepted: 24 May 2017 / Published online: 29 May 2017
© The Author(s) 2017. This article is an open access publication

Abstract A new class of corrosion inhibitors, namely, polyethyleneiminemethylene phosphonic acid (PEIMPA), was synthesized and its inhibiting action on the corrosion of C38 steel in 1 M HCl at 30 °C was investigated by various corrosion monitoring techniques such as weight loss measurements, potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (R_p), and surface analysis (SEM and EDX) which are used to characterize the steel surface. Weight loss measurements revealed that the presence of PEIMPA increases the inhibition efficiency by decreasing the corrosion rate. Tafel polarization study showed that the inhibitor acts as a mixed-type inhibitor. Adsorption of PEIMPA on the carbon steel surface was found to obey the Langmuir isotherm. Some thermodynamic functions of dissolution and adsorption processes were also determined and discussed. The SEM results showed the formation of protective film on the mild steel surface in the presence of PEIMPA. The results obtained from different tested techniques were in good agreement.

Keywords Corrosion · Inhibition · C38 steel · Phosphonic acid

Introduction

Study of organic corrosion inhibitor is an attractive field of research due to its usefulness in various industries. Acid is widely used in various industries for the pickling of ferrous alloys and steels. Because of the aggressive nature of the acid medium, the inhibitors are commonly used to reduce acid attack on the substrate metal. Most of the reported corrosion inhibitors are organic compounds containing O, N, S, and P [1–14] in their structures. The phosphoric functions are considered to be the most effective chemical group against corrosion process [15]. The use of organic phosphonic acids to protect carbon steel against corrosion has been the subject of various works [16–26]. Aminomethyl-phosphonic acids are excellent sequestering agents for electroplating, chemical plating, degreasing, and cleaning. It was shown that piperidin-1-yl-phosphonic acids (PPA) and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid (PPPA) are used to reduce the corrosion of iron in a NaCl medium, even if PPPA is more efficient than PPA [27]. In the present investigation, the influence of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid (PEIMPA) as a corrosion inhibitor of carbon steel in 1 M HCl has been systematically studied by weight loss measurements, potentiodynamic polarization studies, and surface analysis (SEM, EDX). Results are reported and discussed.

Experimental

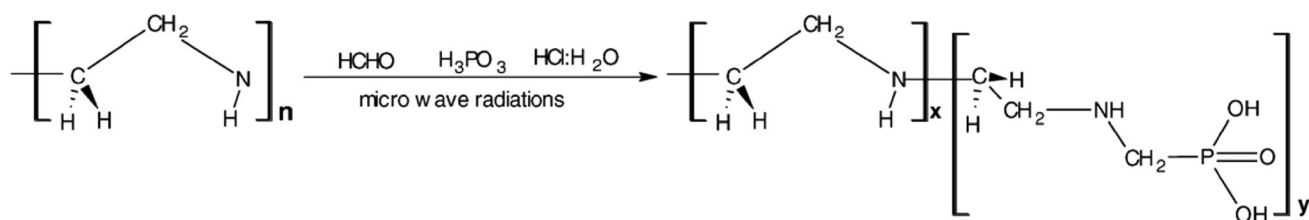
Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid polymer was synthesized (see Scheme 1) from commercially available Lupasol P (polyethylenimine) according to the Moedrizer–Irani reaction [28]. The synthesis was

✉ Merah Salah
merrah2005@yahoo.fr

¹ Laboratory of Analytical Chemistry and Electrochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria

² Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Saïda University, Saïda, Algeria

³ Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria



Scheme 1 Synthesis of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid from Lupasol P

performed in distilled water under microwave irradiation. In a quartz reactor, a mixture of polyethylenimine (Lupasol P, 80 mmol, 3.44 g), phosphorous acid (80 mmol, 6.68 g), and hydrochloric acid–water (1:1) solution (12 mL) was vigorously stirred and then irradiated (150 W) in a glass cylinder reactor for 1 min. A formaldehyde aqueous solution (160 mmol) was added and irradiated for 8 min.

Then, the precipitation was washed with distilled water to remove unreacted reagents. Finally, phosphonic-modified Lupasol P was washed three times with distilled water and ethanol. After drying, the solid was further pulverized to give a brown powder.

The structure and purity were identified and characterized by elemental microanalysis (Table 1) and ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopy. The spectra showed the expected signals due to the polyethyleneimine skeleton and methylene phosphonic units as matched to the proposed structure (Scheme 1).

NMR spectral data: ^1H NMR d (ppm): 4.92 (N–CH₂); 2.33 (CH₂–P); 1.6 NH. ^{13}C NMR d (ppm): 82.16 (N–CH₂), 52.1 (CH₂–P). ^{31}P NMR d (ppm): 3.91. The presence of phosphonic acid was confirmed by FTIR measurement: the polymer displays characteristic bonds for P–O–C at 1050 cm^{-1} , P–OH at 2372, and 2338 cm^{-1} 189 and P = O at 1172 cm^{-1} .

Elemental microanalysis suggests the structure made of fragment of the phosphonic acid polymer, corresponding after calculation to $x = 5$ and $y = 9$ (Scheme 1).

A 1 M HCl solution was prepared from an analytical reagent grade of HCl 37% and double-distilled water and was used as corrosion media in the studies. Note that the solubility of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid is very high in this medium.

For the weight loss measurements, the experiments were carried out in the solution of 1 M HCl (uninhibited and inhibited) on carbon steel containing 0.30–0.35% C, 0.15–0.35% Si, 0.035% S, 0.5–1.0% Mn, and 0.035% P.

Sheets with dimensions 20 mm \times 10 mm \times 2 mm were used. They were polished successively with different grades of emery paper up 1200 grade. Each run was carried out in a glass vessel containing 100 ml test solution. A clean weight mild steel sample was completely immersed in 1 M HCl with and without the addition of inhibitor at different concentrations, the specimen was withdrawn, rinsed with double-distilled water, washed with acetone, dried, and weighed. The weight loss was used to calculate the corrosion rate in milligrams per square centimeter per hour.

Electrochemical experiments were carried out in a glass cell (CEC/TH Radiometer) with a capacity of 500 ml. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as a counter electrode and a reference electrode. The working electrode was in the form of a disc cut from mild steel under investigation and was embedded in a Teflon rod with an exposed area of 0.5 cm^2 . Potentiodynamic polarizations were conducted in an electrochemical measurement system (VoltaLab 21) which comprises a PGP201 potentiostat, a personal computer, and VoltaMaster4 software. The polarization resistance measurements were performed by applying a controlled potential scan over a small range typically ± 15 mV with respect to E_{corr} with a scanning rate of 0.5 mV s^{-1} . The resulting current is linearly plotted vs. potential, the slope of this plot at E_{corr} being the polarization resistance (R_p). Corrosion current densities were determined by extrapolating the cathodic Tafel regions from the potentiodynamic polarization curves to the corrosion potential. The potentiodynamic current–potential curves were recorded by changing the electrode potential automatically from -700 to -300 mV with the same scanning rate (0.5 mV s^{-1}) under static on the same electrode without any surface treatment. All experiments were carried out in freshly prepared solution at constant temperatures.

Table 1 Elemental microanalysis of polyethyleneiminemethylene phosphonic acid

Microanalysis	%C	%H	%N	%O	%P
Found	30.8112	7.6250	13.2519	29.3535	18.9574
Calculated ($x = 5, y = 9$)	30.6631	6.6989	13.5359	29.8342	19.2679



Inhibition efficiencies P % were calculated as follows:

Weight loss measurement:

$$P\% = \frac{w - w'}{w} \times 100 \quad (1)$$

where w and w' are the corrosion rate of steel due to the dissolution in 1 M HCl in the absence and the presence of definite concentrations of inhibitor, respectively.

Linear polarization measurement:

$$P\% = \frac{R_p - R_p'}{R_p} \times 100 \quad (2)$$

where R_p and R_p' are the values of linear polarization in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

Polarization measurement:

$$P\% = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (3)$$

where i_{corr} and i'_{corr} are the corrosion current densities in the absence and the presence of the inhibitor, respectively.

For all methods, the tests were performed in non-de-aerated solutions under unstirred conditions.

The surface morphology of the samples before and after adding PEIMPA inhibitor in the medium 1 M HCl after 1 day of immersion was observed by scanning electron microscope (SEM) Quanta 200 FEG coupled with EDX analysis.

Results and discussion

Weight loss measurements

The gravimetric measurements of mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of various concentrations of PEIMPA investigated were determined after 4 h of immersion at 30 °C.

Table 2 gives values of the corrosion rates and percentage inhibition efficiency calculated from the weight loss measurements for different concentrations of PEIMPA.

Table 2 Corrosion rates and inhibition efficiencies of PEIMPA at different concentrations in 1 M HCl

Conc. (ppm)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	P (%)
1 M HCl	0.703	–
100	0.195	72.15
200	0.120	82.93
300	0.104	85.07
400	0.093	86.69
500	0.069	90.11

Inspection of this table shows that the inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration. The optimum concentration required to achieve this efficiency is found to be 500 ppm. The inhibition of corrosion of carbon steel by the investigated inhibitor can be explained in terms of adsorption on the metal surface. It is generally assumed that the adsorption of the inhibitor at the metal/solution interface is the first step in the mechanism of inhibition in aggressive media.

This compound can be adsorbed on the metal surface by the interaction between lone pair of electrons of hetero atoms and the metal surface. This process is facilitated by the presence of vacant orbitals d of low energy in iron atom, as observed in the transition group metals. Moreover, the formation of positively charged protonated species in acidic solutions facilitates the adsorption of the compound on the metal surface through electrostatic interactions between the organic molecules and the metal surface [29].

Polarization measurements

Figure 1 shows the polarization curves of mild steel in 1 M HCl, blank solution, and in the presence of different concentrations (100–500 ppm) of PEIMPA. With the increase of PEIMPA concentrations, both anodic and cathodic currents were inhibited. This result shows that the addition of PEIMPA inhibitor reduces anodic dissolution and also retards the hydrogen evolution reaction. We note that the corrosion potential varies slightly after the addition of the inhibitor at different concentrations.

Table 3 shows that an increase in inhibitor concentration is resulted in increased inhibition efficiency. It is evident from the results that the I_{corr} values decrease considerably in the presence of inhibitor and that the maximum decrease in I_{corr} coincides with the optimum concentration of

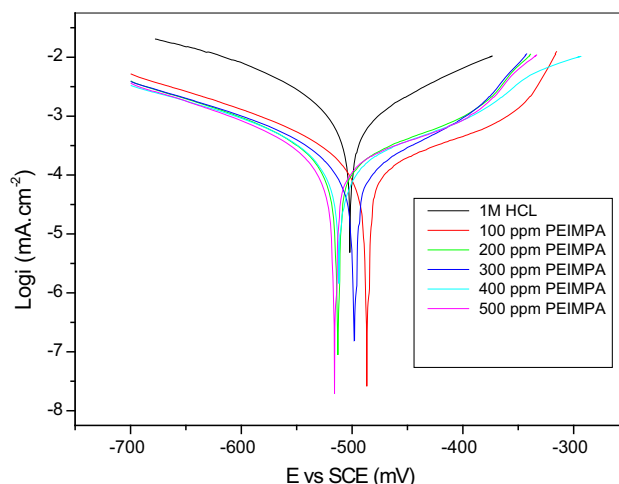


Fig. 1 Polarization curves of carbon steel in 1 M HCl in the presence of different concentrations of PEIMPA at 30 °C

Table 3 Potentiodynamic polarization parameters for corrosion of carbon steel in 1 M HCl with various concentrations of PEIMPA at 30 °C

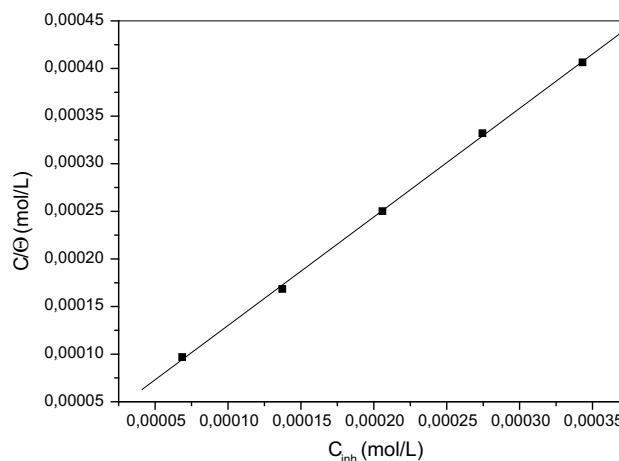
Conc. (ppm)	E_{corr} vs. SCE (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	R_p (Ω.cm ²)	b_c (mV dec ⁻¹)	P (i_{corr}) (%)	P (R_p) (%)
1 M HCl	-501	1.94	12.98	156	–	–
100	-486	0.567	68.13	143	70.77	80.94
200	-512	0.359	73.54	146	81.49	82.34
300	-497	0.343	81.77	186	82.31	84.12
400	-511	0.336	99.04	134	82.68	86.89
500	-515	0.302	104.50	153	84.43	87.57

inhibitor. Linear polarization technique was performed in 1 M HCl with various concentrations of PEIMPA. The corresponding polarization resistance (R_p) values of carbon steel in the absence and in the presence of different inhibitor concentrations are also given in Table 3. It is apparent that R_p increases with increasing inhibitor concentration. The inhibition percentage (P %) calculated from R_p values is also presented in Table 3. We remark that P % increases with increasing concentration of inhibitor and attains 87% at 500 ppm. The inhibition efficiencies of PEIMPA obtained by potentiodynamic polarization and by polarization resistance methods are in good agreement, particularly, at high concentrations.

For anodic polarization, it can be seen from Fig. 1 that, in the presence of PEIMPA at all concentrations, two linear portions were observed. When the anodic potentials increases, the anodic current increases at a slope of b_{a1} in the low polarization potential region. After passing a certain potential E_u , the anodic current increases rapidly and dissolves at a slope of b_{a2} in the high polarization region. This behavior was already documented for iron in acid solutions [30–33]. The rapid increase of anodic current after E_u may be due to the desorption of PEIMPA molecules adsorbed on the electrode. This means that the inhibition mode of PEIMPA depends on electrode potential. In this case, the observed inhibition phenomenon is generally described as corrosion inhibition of the interface associated with the formation of a bidimensional layer of adsorbed inhibitor species at the electrode surface [34]. Note that the potential E_u is also denoted E_1 in Bartos and Hackerman's paper [30]. Figure 1 shows also that, at potentials higher than E_{corr} , PEIMPA affects the anodic reaction. This result indicates that PEIMPA exhibits both anodic and cathodic inhibition effects.

Adsorption isotherm

The adsorption of the organic compounds can be described by two main types of interaction: physical adsorption and chemisorption that are influenced by the charge nature of the metal, the type of the electrolyte, and the chemical structure of the inhibitor.

**Fig. 2** Langmuir adsorption isotherm of PEIMPA on the carbon steel surface in 1 M HCl from potentiodynamic measurements

The adsorption isotherm can give information on the metal–inhibitor interaction. The adsorption isotherm can be derived from the curve surface coverage against inhibitor concentration. Surface coverage θ was estimated as in Eq. 5. The θ values for different inhibitor concentrations are tested by fitting to various isotherms. So far, the best fit was obtained with the Langmuir isotherm. According to this isotherm, θ is related to concentration inhibitor C via

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4)$$

where C is the concentration of inhibitor, K is the adsorptive equilibrium constant, and θ is the surface coverage and calculated by the following equation [6, 35, 36]:

$$\theta = 1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I'_{\text{corr}}} \quad (5)$$

where I'_{corr} is the corrosion current density in uninhibited acid and I_{corr} is the corrosion current density in inhibited acid.

Plotting C/θ vs. C yields a straight line, as shown in Fig. 2. The linear correlation coefficient (r) is almost equal to 1 ($r = 0.9999$) and the slight deviation of the slope

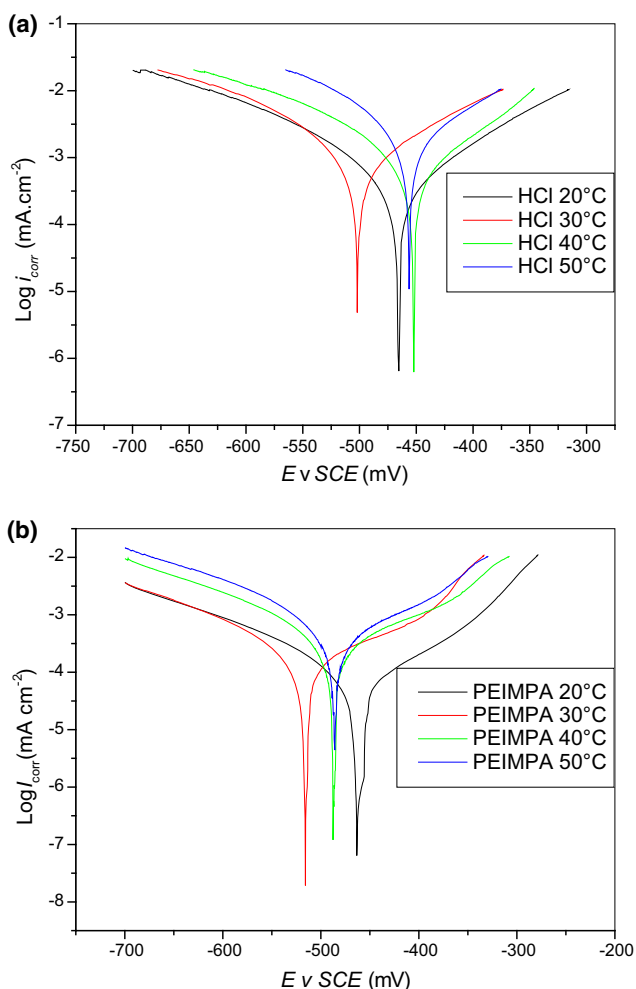


Fig. 3 Polarization curves for C38 steel electrode in 1 M HCl (a) and in HCl+ 500 ppm of PEIMPA (b) at different temperatures

(1.14) from the unity is attributable to molecular interactions in the adsorbed layer which corresponds to the observed physical adsorption mechanism [37]. The adsorptive equilibrium constant (K) value is $6.22 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$. The free energy of adsorption $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ of the inhibitor on mild steel surface can be determined using the following relation:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (6)$$

where R is the gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T is the absolute temperature (K), and the value 55.5 is the concentration of water in solution expressed in M . The $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ value calculated is $-37.90 \text{ kJ mol}^{-1}$. The negative values of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indicate that the adsorption of inhibitor molecule onto steel surface is a spontaneous process. In general, it is well known that the values of $-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ of the order of -20 kJ mol^{-1} or lower indicate a physisorption; those of order of -40 kJ mol^{-1} or higher involve charge sharing or

a transfer from the inhibitor molecules to the metal surface to form a coordinate type of bond (chemisorption). In the present study, the value of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ is about between -20 and -40 kJ mol^{-1} , probably mean that the adsorption mechanism of the PEIMPA on steel in 1 M HCl solution is both physisorption and chemisorption.

Noticeably, it is generally accepted that physical adsorption is the preceding stage of chemisorption of inhibitors on metal surface [38]. It was reported that in this domain, the surface charge of steel at E_{corr} in HCl solution is expected to be positive. Thus, the anions are first adsorbed on the steel surface creating an excess negative charge, which, in turn, facilitates physical adsorption of the inhibitor cations [39]. Accordingly, the Cl^- and phosphate ions adsorb and the surface becomes negatively charged. Due to the electrostatic attraction, the protonated PEIMPA molecules are adsorbed on carbon steel surface (physisorption).

Along with electrostatic force of attraction, inhibitor also adsorbs on the carbon steel surface through chemical adsorption. The adsorption of free molecules could take place via interaction of the unshared pairs of electrons of nitrogen and oxygen atoms of the $-\text{PO}(\text{OH})_2$ group and the vacant d -orbitals of iron atoms.

Therefore, inhibition takes place through both physisorption and chemisorption. However, chemisorption has no substantial contribution [12]. Indeed, the PEIMPA molecules are easily protonated to form ionic forms in acid solution. It is logical to assume that in this case, the electrostatic cation adsorption is mainly responsible for the protective properties of this compound.

Effect of temperature

To investigate the mechanism of inhibition and to determine the activation energy of the corrosion process, polarization curves of steel in 1 M HCl were determined at various temperatures (303–333 K) in the absence and presence of 500 ppm of PEIMPA. Representative Tafel polarization curves for C38 steel electrode in 1 M HCl without and with 500 ppm at different temperatures are shown in Fig. 3a, b. Similar polarization curves were obtained in the case of the other concentrations of PEIMPA (not given). The analysis of these figures reveals that raising the temperature increases both anodic and cathodic current densities, and consequently, the corrosion rate of C38 steel increases. The corresponding data are given in Table 4. In the studied temperature range (303–333 K), the corrosion current density increases with increasing temperature both in uninhibited and inhibited solutions and the values of the inhibition efficiency of PEIMPA decrease with the increase of temperature.

Table 4 Electrochemical parameters and the corresponding inhibition efficiencies for the corrosion of C38 in 1 M HCl and 500 ppm PEIMPA at various temperatures

Milieu	$T/(^{\circ}\text{C})$	$E_{\text{corr}}/(\text{mVvsSCE})$	$i_{\text{corr}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$b_c/(\text{mV}/\text{dec})$	$P/(\%)$
1 M HCl	20	-466	1.46	198	-
	30	-501	1.94	156	-
	40	-459	2.83	193	-
	50	-457	4.01	196	-
500 ppm PEIMPA	20	-462	0.160	180	89.04
	30	-515	0.302	134	84.34
	40	-486	0.562	175	80.15
	50	-485	1.052	188	73.81

Figure 4 and 5 present the Arrhenius plots of the natural logarithm of the current density vs. $1/T$, for 1 M solution of hydrochloride acid, without and with the addition of PEIMPA and $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ with reciprocal of the absolute temperature, respectively. Straight lines with coefficients of correlation (c.c.) high to 0.99 are obtained for the supporting electrolyte and PEIMPA.

The values of the slopes of these straight lines permit the calculation of the Arrhenius activation energy, E_a , according to

$$\ln I_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

where R is the universal gas constant and A is the Arrhenius factor.

In addition, from transition-state plot according to the following equation:

$$\ln\left(\frac{I_{\text{corr}}}{T}\right) = \frac{-\Delta H_a^{\circ}}{RT} + B \quad (8)$$

where ΔH_a° is the enthalpy of activation and B is a constant.

The E_a and ΔH_a° values were determined from the slopes of these plots. The calculated values of E_a and ΔH_a

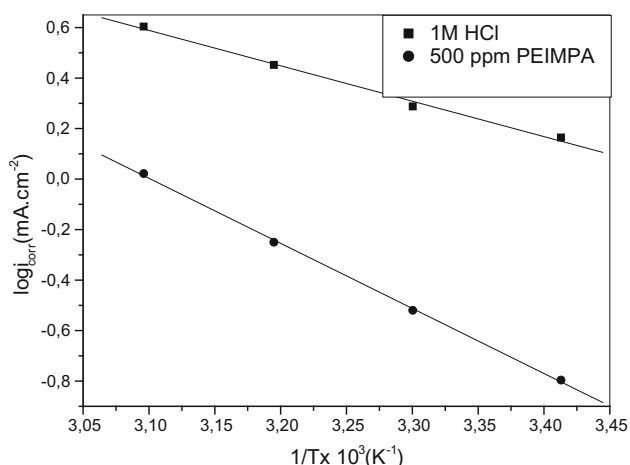


Fig. 4 Arrhenius plots of $\log i_{\text{corr}}$ vs. $1/T$ without and with 500 ppm of PEIMPA

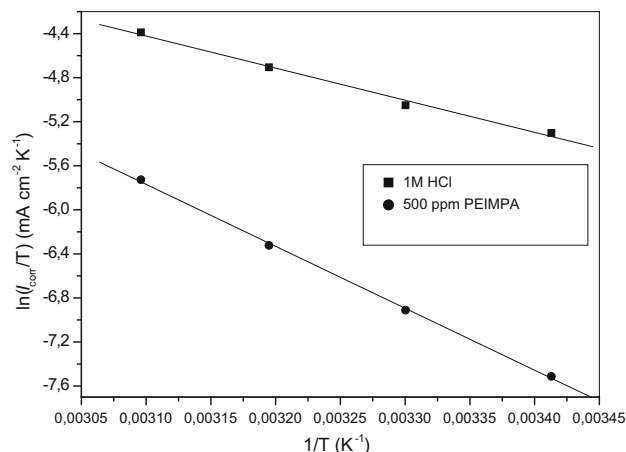


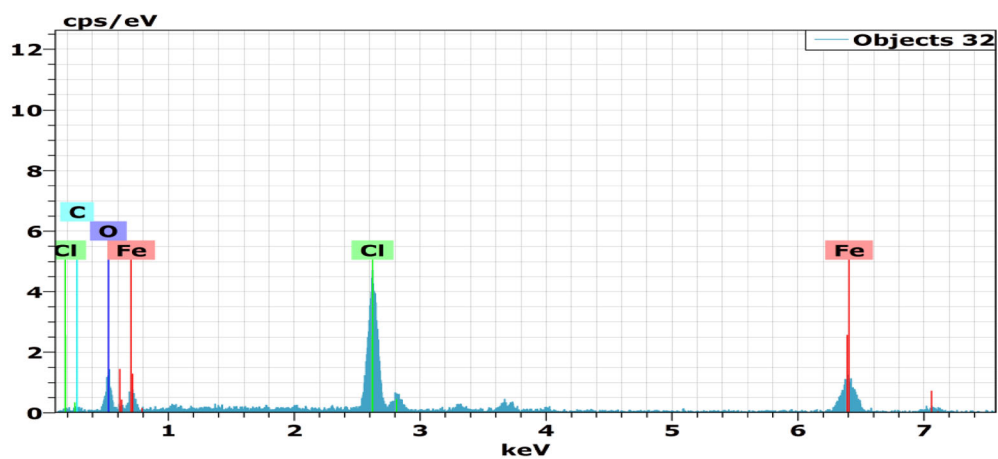
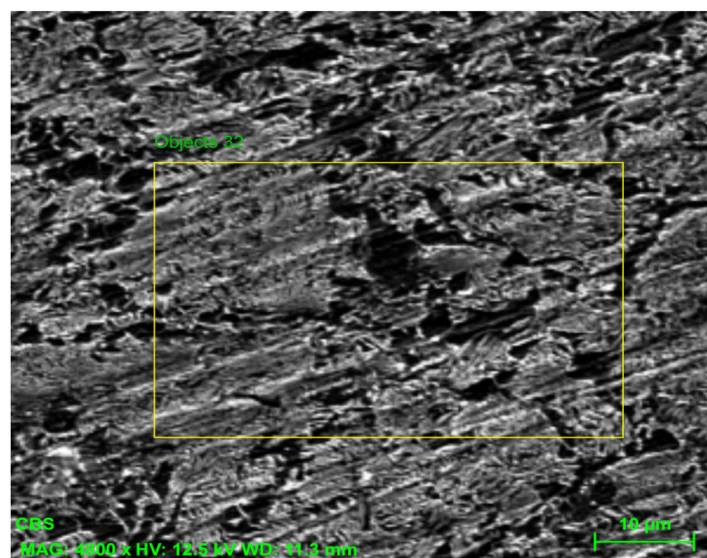
Fig. 5 $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ vs. $1/T$ for C38 steel dissolution in 1 M HCl in the presence of PEIMPA at 500 ppm

in the absence and the presence of PEIMPA at 500 ppm are given in Table 5. Inspection of these data reveals that the increase in E_a in the presence of the inhibitor may be interpreted as physical adsorption. Indeed, a higher energy barrier for the corrosion process in the inhibited solution is associated with physical adsorption or weak chemical bonding between the inhibitor species and the steel surface [22, 40]. Szauer and Brand explained that the increase in activation energy can be attributed to an appreciable decrease in the adsorption of the inhibitor on the carbon steel surface with the increase in temperature. A corresponding increase in the corrosion rate occurs because of the greater area of metal that is consequently exposed to the acid environment [41].

The enthalpy of activation values is found to be positive in the absence and presence of inhibitor and reflects the endothermic mild steel dissolution process. It is evident from Table 5 that the value of ΔH_a° increased in the presence of PEIMPA than the uninhibited solution indicating protection efficiency. This suggested the slow dissolution and hence lower corrosion rate of mild steel [2, 7]. This result permits verifying the known thermodynamic equation between E_a and ΔH_a° [42]:

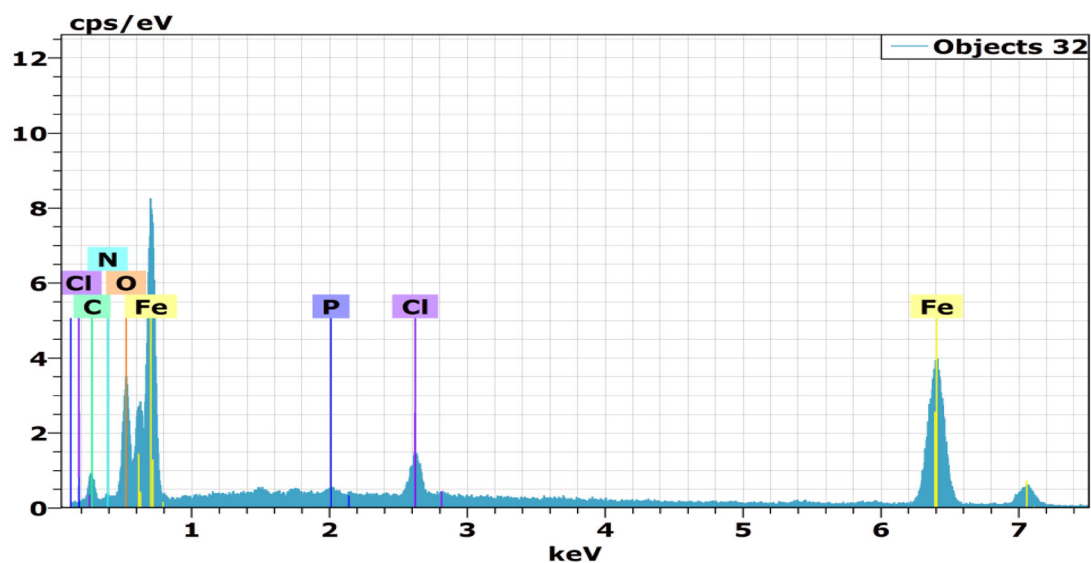
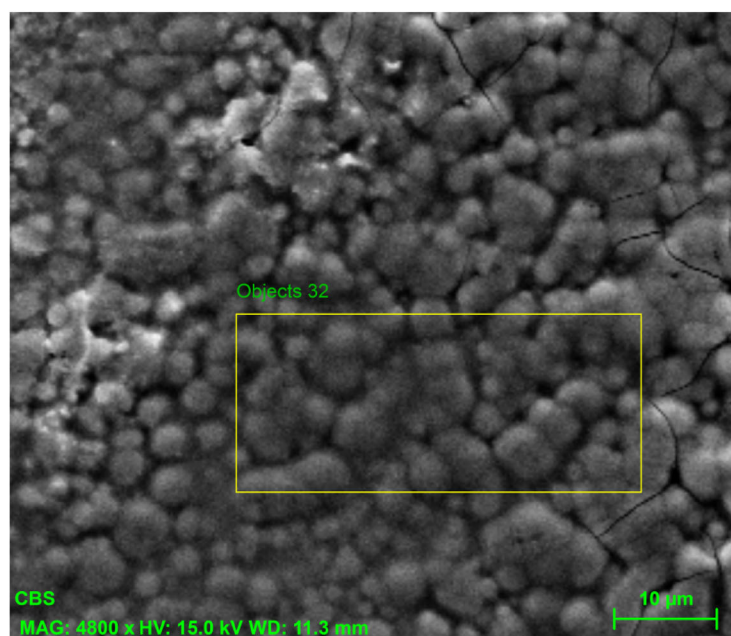
Table 5 Apparent activation energy E_a and activation enthalpy ΔH°_a of dissolution of C38 steel in 1 M HCl in the absence and presence of 500 ppm PEIMPA

Milieu	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_a (kJ mol ⁻¹)	$E_a - \Delta H^{\circ}_a$ (kJ mol ⁻¹)
1 M HCl	26.82	24.21	2.61
500 ppm PEIMPA	49.32	46.71	2.61



element	% masses
iron	88.74
carbon	4.60
oxygen	4.13
chlorine	0.41

Fig. 6 SEM and EDX data of C38 steel immersed in 1 M HCl solution for 24 h



element	% masses
iron	76.36
oxygen	7.20
carbon	4.01
chlorine	2.76
Phosphor	0.30
nitrogen	0.50

Fig. 7 SEM and EDX data of C38 steel immersed in 1 M HCl+ 500 ppm PEIMPA for 24 h

$$E_a - \Delta H \circ a = RT. \quad (9)$$

Surface examination by SEM/EDX

Figure 6 shows the scanning electron micrographs of C38 after immersion for 24 h in 1 M HCl solution. The specimen surface in Fig. 6 appears to be roughened extensively by the corrosive environment and the porous layer of corrosion product is present. The EDX spectra show the characteristics peaks of some of the elements constituting of the steel sample after 24 h immersion in 1 M HCl without inhibitor, which reveals the presence of oxygen and iron, suggesting, therefore, the presence of iron oxide/hydroxide.

When PEIMPA was added into the corrosion test solution (Fig. 7), a smooth surface was noticed traducing a good protection effect of the corrosion inhibitor by a formation of a thick and compact film. This may be intercepted by the adsorption of these inhibitors on the electrode surface.

In the presence of PEIMPA inhibitor, the EDX spectra show additional lines of nitrogen and phosphorus, due to the adsorbed layer of inhibitor that covered the electrode surface. In addition, the Fe peaks are decreasing in relation to the uninhibited steel surface sample. This diminution of the Fe lines occurs because of the overlying inhibitor film.

These results confirm those from weight loss and polarization measurements, which suggest that a protective film was formed over the metal surface and hence retarded both anodic and cathodic reactions.

Conclusion

On the basis of this study, the following conclusions can be drawn:

- PEIMPA shows a very good activity of preventing corrosion of carbon steel in 1 M HCl.
- Inhibition efficiency of PEIMPA varies directly with the concentration and inversely with the temperature.
- Potentiodynamic polarization experiments reveal that PEIMPA acts as mixed-type inhibitor.
- The adsorption of PEIMPA on the metal surface follows Langmuir isotherm.
- The corrosion inhibition is probably due to the adsorption of PEIMPA on the metal surface and blocking its active sites by the phenomenon of physical and chemical adsorptions.
- The weight loss, linear polarization, and polarization curves are in good agreement.

- SEM and EDX techniques reveal that the inhibitor molecules form a good protective film on the steel surface and confirm the result obtained by gravimetric and polarization methods.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

1. Larabi L, Harek Y, Benali O, Ghalem S (2005) Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Prog Org Coat* 54:256–262
2. Benali O, Larabi L, Tabti B, Harek Y (2005) Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Anti Corros Method Mater* 52:280–285
3. Benali O, Larabi L, Mekelleche SMB, Harek Y (2006) Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄. *J Mat Sci* 41:7064–7073
4. Larabi L, Benali O, Harek Y (2007) Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by *N*-naphthyl *N'*-phenylthiourea. *Mat Lett* 61:3287–3291
5. Benali O, Larabi L, Traisnel M, Gengembre L, Harek Y (2007) Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄. *Appl Surf Sci* 253:6130–6139
6. Benali O, Larabi L, Merah S, Harek Y (2011) Influence of the methylene blue dye (MBD) on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid, part I: weight loss and electrochemical studies. *J Mater Environ Sci* 2:39–48
7. Sabirneeza AAF, Subhashini S (2014) Poly(vinyl alcohol–proline) as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Int J Ind Chem* 5:111–120
8. Touhami F, Aouniti A, Kertit S, Abed Y, Hammouti B, Ramdani A, El-Kacemi K (2009) Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corros Sci* 42:929–940
9. Bouklah M, Hammouti B, Aouniti A, Benhadda T (2004) Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Prog Org Coat* 47:225–228
10. Bouklah M, Hammouti B, Lagrenée M, Bentiss F (2006) Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corros Sci* 48:2831–2842
11. Kertit S, Essouffi H, Hammouti B, Benkaddour B (1998) 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT): un nouvel inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-Zn efficace à très faible concentration. *J Chim Phys* 95:2072–2082
12. Labjar N, Lebrini M, Bentiss F, Chihib NE, Hajjaji SE, Jama C (2010) Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Mater Chem Phys* 119:330–336
13. Amar H, Benzakour J, Derja A, Villemin D, Moreau B, Braisaz T (2006) Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: a new class of iron corrosion



- inhibitors in sodium chloride 3% media. *Appl Surf Sci* 252:6162–6172
14. Amar H, Benzakour J, Derja A, Villemin D, Moreau BJ (2003) A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution. *J Electroanal Chem* 558:131–139
 15. Truc TA, Pebere N, Hang TTX, Hervaud Y, Boutevin B (2002) Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates. *Corros Sci* 44:2055–2071
 16. Andijani I, Turgoose S (2003) Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor. *Desalination* 123:223–231
 17. Rajendran S, Reenkala SM, Anthony N, Ramaraj R (2002) Synergistic corrosion inhibition by the sodium dodecylsulphate–Zn²⁺ system. *Corros Sci* 44:2243–2252
 18. To XH, Pebere N, Pelaprat N, Boutevin B, Hervaud Y (1997) A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corros Sci* 39:1925–1934
 19. Rajendran S, Apparao BV, Palaniswamy N (1999) Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid and Zn²⁺ on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment. *Anti Corros Method Mater* 46:23–28
 20. Pech MA, Chi-Canul LP (1999) Investigation of the Inhibitive Effect of *N*-phosphono-methyl-glycine on the corrosion of carbon steel in neutral solutions by electrochemical techniques. *Corrosion* 55:948–956
 21. Nakayama N (2000) Inhibitory effects of nitrilotris(methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated Ca(OH)₂ solutions. *Corros Sci* 42:1897–1920
 22. Gunasekharan G, Natarajan R, Palaniswamy N (2001) The role of tartrate ions in the phosphonate based inhibitor system. *Corros Sci* 43:1615–1626
 23. Rajendran S, Apparao BV, Palaniswamy N, Periasamy V, Karthikeyan G (2001) Corrosion inhibition by strainless complexes. *Corros Sci* 43:1345–1354
 24. Bouklah M, Krim O, Messali M, Hammouti B, Elidrissi A (2011) A pyrrolidine phosphonate derivative as corrosion inhibitor for steel in H₂SO₄ solution. *Warad I Der Pharma Chim* 3:283–293
 25. Dkhireche N, Abdelhadi R, Ebn Touhami M, Oudda H, Tourir R, Elbakri M, Sfaira M, Hammouti B, Senhaji O, Taouil R (2012) Elucidation of dimethyldodecylphosphonate and CTAB synergism on corrosion and scale inhibition of mild steel in simulated cooling water system. *Int J Electrochem Sci* 7:5314–5330
 26. Kharbach Y, Haoudi A, Skalli MK, Kandri Rodi Y, Aouniti A, Hammouti B, Senhaji O, Zarrouk A (2015) The role of new phosphonate derivatives on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ media. *J Mater Environ Sci* 6:2906–2916
 27. Villemin D, Didi MA (2015) Aminomethylenephosphonic acids syntheses and applications (A Review). *Orient J Chem* 31:01–12
 28. Ferrah N, Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2011) Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination* 269:17–24
 29. Merah S, Larabi L, Benali O, Harek Y (2008) Synergistic effect of methyl red dye and potassium iodide on inhibition of corrosion of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Pigm Resin Technol* 37:291–298
 30. Bartos M, Hackerman N (1992) A Study of inhibition action of propargyl alcohol during anodic dissolution of iron in hydrochloric acid. *J Electrochem Soc* 139:3428–3433
 31. Kuo HC, Nobe KJ (1978) Electrodisolution kinetics of iron in chloride solutions VI. Concentrated acidic solutions. *J Electrochem Soc* 125:853–860
 32. Mac Farlane DR, Smedley SI (1986) The dissolution mechanism of iron in chloride solutions. *J Electrochem Soc* 133:2240–2244
 33. Feng Y, Siow KS, Teo WK, Hsieh AK (1999) The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. *Corros Sci* 41:829–852
 34. Lorentz WJ, Mansfeld F (1986) Interface and interphase corrosion inhibition. *Corros Sci* 31:467–476
 35. Tsuru T, Haruyama S, Gijutsu B (1978) Corrosion inhibition of iron by amphoteric surfactants in 2 M HCl. *J Jpn Soc Corros Eng* 27:573–581
 36. Xianghong L, Shuduan D, Hui F (2010) Blue tetrazolium as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution. *Corros Sci* 52:2786–2792
 37. Malki Alaoui L, Kertit S, Bellaouchou A, Guenbour A, Benbachir A, Hammouti B (2008) Phosphate of aluminum as corrosion inhibitor for steel in H₃PO₄. *Portug Electroch Acta* 26:339–347
 38. Wang FP, Kang WL, Jin HM (2008) Corrosion electrochemistry mechanism, methods and applications. Chemical Industrial Engineering Press, Beijing, p 242
 39. Popova A, Sokolova E, Raicheva S, Christov M (2003) AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros Sci* 45:33–58
 40. Bentiss F, Lebrini M, Lagrenee M (2005) Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corros Sci* 47:2915–2931
 41. Szauer T, Brandt A (1981) On the role of fatty acid in adsorption and corrosion inhibition of iron by amine-fatty acid salts in acidic solution. *Electrochim Acta* 26:1219–1224
 42. Laidler KJ (1963) Reaction kinetics, vol 1, 1st edn. Pergamon Press, New York



مشكلة التآكل مشكلة تهتم الصناعيين، المهندسين والباحثين. لمكافحة التآكل، استخدام مثبطات التآكل يعد طريقة مثلى. فبسبب التنوع الكبير لأنظمة البيئة المادية العدوانية، فإن تطوير المثبطات المناسبة لكل نظام مهم جداً. يقدم هذا العمل مساهمة في دراسة تثبيط التآكل للحديد الصلب في المحاليل المائية العدوانية. في عملنا هذا و كدراسة أولى اهتمنا بدراسة تثبيط التآكل للحديد الصلب XC38 في حمض الهيدروكلوريك نظامي بواسطة البولي إيثيلين ميليمين حمض الفوسفونيك. كشفت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركب الذي تم اختياره فعال ضد تآكل الحديد الصلب XC38 في وسط حمض الهيدروكلوريك وأن كفاءته المثبطة تزداد بزيادة تركيزه للوصول إلى قيمة مثالية تبلغ 90 % (قياس الجهد)، وعلى العكس ينخفض مع درجة الحرارة. كدراسة ثانية قمنا بدراسة تثبيط التآكل حديد الخرسانة، بواسطة مثبطات للتآكل من أملاح معدنية تحتوي على الفوسفات: فوسفات ثلاثي الصوديوم (Na_3PO_4) وفوسفات مونوهيدروجين البوتاسيوم (K_2HPO_4)، ومركب عضوي في صورة حمض البولي ميثيل إيثيلين ميثيلين (PEIMA). النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي الكهروكيميائي (EIS) وتحليل SEM / EDX، أظهرت أن المانع (PEIMPA) يشكل طبقة واقية. تم تحقيق معدل ملموس من تثبيط في تركيز منخفض، مما يفتح احتمال استخدام هذا النوع من المثبطات في قطاع البناء. الكلمات المفتاحية: التثبيط، حديد الخرسانة، الحديد الصلب، المقاومة الكهروكيميائية

Résumé

Le problème de la corrosion est un problème qui intéresse les industriels, les ingénieurs et les scientifiques. Pour lutter contre la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs est un procédé de choix. A cause de la grande variété des systèmes matériau – environnement agressif, la mise au point d'inhibiteurs approprié pour chaque système est devenue de nos jours, un enjeu très attractif et important. Ce travail vient de porter une contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion des aciers dans le béton et les solutions aqueuses agressives. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M par l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique. Les résultats obtenus, ont révélé que le composé testé polyéthylèneimineméthylène acide phosphonique est performant contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M et que son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de sa concentration pour atteindre une valeur optimale qui est de 90 % (mesure potentiométrique), et par contre elle diminue avec la température.

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier de construction, par trois inhibiteurs de corrosion deux sels minéraux à base de phosphate : le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4), et un composé organique sous forme d'un polymère l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMA) a fait l'objet d'une deuxième étude. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et l'analyse MEB/EDX, ont montré que l'inhibiteur (PEIMPA) forme un film protecteur. Un taux d'inhibition appréciable a été obtenu à faibles concentrations, ce qui ouvre une perspective d'utiliser ce type de composé dans le secteur du bâtiment et travaux publics.

Mots clés : Corrosion, Inhibition, acier de construction, acier XC38, Impédance électrochimique, MEB/EDX.

Summary

The problem of corrosion is a problem that interests industrialists, engineers and scientists. To fight against corrosion, the use of inhibitors is a method of choice. Due to the wide variety of aggressive material-environment systems, the development of appropriate inhibitors for each system has become a very attractive and important issue today. This work gives a contribution to the study of corrosion inhibition of steels in concrete and aggressive aqueous solutions. In our work, we are interested in the first study to the study of the corrosion inhibition of XC38 steel in 1M HCl by polyethyleneiminemethylene phosphonic (PEIMPA). The results obtained revealed that the compound tested polyethyleneiminemethylene phosphonic acid is effective against the corrosion of XC38 steel in 1M HCl medium and that its inhibitory efficiency increases with the increase of its concentration to reach an optimal value which is 90 % (potentiometric measurement), and conversely decreases with temperature.

The corrosion inhibition of reinforcement steel, by three corrosion inhibitors two phosphate-based mineral salts: Trisodium phosphate (Na_3PO_4) and Potassium monohydrogen phosphate (K_2HPO_4) and an organic compound in the form of a polymer Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid (PEIMA) was the subject of the second study. The results obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and SEM / EDX analysis, showed that the inhibitor (PEIMPA) forms a protective film. An appreciable rate of inhibition has been achieved at low concentration, which opens up a prospect of using this type of compound in the building and public works sector.

Key words: Corrosion, Inhibition, reinforcement steel, XC38 steel, electrochemical impedance, SEM / EDX.