

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas de Sétif

Mémoire

Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de:

MAGISTER

Option: Génie Electrochimique

Par

M^r. Abdelhamid ADDALA

Thème

**Synthèse et application de nouvelles bases de Schiff dans la protection
contre la corrosion des aciers destinés à la construction**

Soutenu le:/..../2007

Devant la commission d'examen:

Président :	Pr. A. OURARI	Professeur	(U. F. A. Sétif)
Examineurs :	Pr. A. KAHOUL	Professeur	(U. F. A. Sétif)
	Dr. D. ABDI	Maître de conférences (U. F. A. Sétif)	
	Dr. F. BENGHANEM	Maître de conférences (U. F. A. Sétif)	
Rapporteur :	Dr. S. KERAGHEL	Maître de conférences (U. F. A. Sétif)	

Résumé

L'objectif de notre travail est l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un nouveaux composé organique base de Schiff tétradentate vis-à-vis de la corrosion d'acier doux de 6mm de diamètre destiné à la construction en milieu basique simulant l'interface (armature / béton) pH =13.5 en présence de chlorures, sulfates et nitrates. L'examen de l'effet du temps d'immersion et la concentration sur le pouvoir inhibiteur de la :

2,4 bis (2'- thiophenyl imino) pentane a été effectué par voltampérométrie cyclique. Ce travail vise la mise en évidence de l'effet de la structure notamment la nature du substituant de la fonction imine sur le comportement à la corrosion d'acier doux.. Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisations $i = f(E)$ et les droites de Tafel ont montré que ce composé a un bon pouvoir inhibiteur en absence des trois ions étudiés. Les taux d'inhibition calculés sont élevés et très promoteurs et sont fonction du temps d'immersion et de la concentration des ions agressifs. Des taux d'inhibition appréciables de cette nouvelle molécule ont été déterminés à faibles concentrations. Ce qui ouvre une perspective d'utiliser ce type de composé dans le secteur du bâtiment et travaux publics.

ملخص

دراسة قوة تأثير مركب قاعدة شيف كمثبط لتآكل الحديد الصلب في الخرسان بحضور ثلاث عوامل مؤكسدة هي الكلوريد، الكبريتات و النترات في محلول قاعدي هو الهدف من دراستنا. تأثير الوقت و التركيز على فاعلية هذا المثبط الجديد قمتا به بواسطة تقنية كهروكيميائية و هي الفولتاميتري الدورية. المركب المدروس هو ثنائي 2,4 (2'-ثيوفنيل إيمينو) بنتان. النتائج المحصل عليها بواسطة هذه التقنية أثبتت ان نسبة فعالية هذا المثبط عالية تحت تركيزات ضعيفة مما يفتح منظورا لاستخدام هذا النوع من قاعدة شيف في قطاع البناء و الاشغال العمومية لمكافحة التآكل.

Abstract

The inhibitory efficiency of new organic compound bases of Schiff in basic environment simulating the interface (armature / concrete) pH =13.5 in presence of chloride, sulphate and nitrates is the objective of our search. The exam of the effect of the immersion time and concentration of agressifs ions on the inhibitory power of : **2,4 bis (2'- thiophenyl imino) pentane** has been done by cyclic voltampérométrie. This work aims to prouve the evidence of the effect of the structure notably the nature of substituent on the function imine on the behavior for the corrosion of steel of 6mm of diameter intended to the construction. The results gotten by the tracing of the curves of polarizations $i = f(E)$ and the rights of Tafel showed that this compound has a good inhibitory power in absence or presence of the three studied ions. The calculated rates of inhibitory efficiency are promoters and are function of the time of immersion and the structure of the studied molecule. The hight rates of inhibition of this new molecule have been determined to weak concentrations. What opens a perspective to use this type of compound in the sector of the building .

Remerciements

Cette étude, est réalisée par collaboration avec le professeur A.OURARI du laboratoire d'électrochimie d'ingénierie moléculaire et catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de l'université de sétif qu'il soit vivement remercié pour son aimabilité, gentillesse et son aide scientifique .

Je remercie ma directrice Madame S. KERAGHEL, Maître de conférence à l'université Ferhat ABBAS de sétif.

Je remercie également les membres de jury: A. KAHOUL professeur à l'université de sétif,

Dr.F. BENGHANEM, ainsi que Dr. D. ABDI, Maîtres de conférences à l'université Ferhat ABBAS de sétif pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Je tien à remercier Monsieur R. TRAD et Monsieur F. TAARABIT, techniciens au laboratoire d'analyse physico-chimique de l'université Ferhat ABBAS de sétif pour m'avoir permis d'effectuer mes analyses spectroscopiques.

Je ne saurai a mettre Monsieur N. BOUNAR, chef de service d'analyse MEB du centre universitaire de Jijel pour m'avoir fait les analyses de surface.

Je tiens à saluer toute personne, qui de près ou de loin a participé à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à:

- mes grands parents
- mes chers parents
- mes frères et sœurs

SOMMAIRE

Introduction.....1

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Le béton armé.....	3
I.1.1 Le béton.....	3
I.1.1.1 Le ciment	3
I.1.1.2 L'eau de gâchage.....	3
I.1.1.3 Granulats.....	4
I.1.1.4 L'eau interstitielle du béton.....	4
I.1.2 L'acier de construction.....	4
I.2 Phénomène de corrosion.....	5
I.2.2 Types de corrosion.....	5
I.3 La corrosion des aciers dans le béton	6
I.3.1 Mécanismes de corrosion des aciers dans le béton.....	7
I.3.2 La dépassement des armatures.....	9
I.3.3 Facteurs influant la corrosion.....	13
I.4 Les inhibiteurs de corrosion	16
a Les inhibiteurs organiques.....	17
b Les inhibiteurs minéraux.....	17
I.4.2 Les inhibiteurs utilisés pour le béton.....	19
I.5 Mesure de la corrosion des armatures dans le béton.....	24

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES D'ETUDE ET DES CONDITIONS

OPÉRATOIRES

II.1.1 Méthode électrochimique.....	26
II.1.1.2 Voltampérométrie cyclique	26
II.1.1.2.4 Evaluation de la vitesse de corrosion	28
II.1.2 Méthodes d'analyse physico-chimiques	30
II.1.2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	30
II.1.2.2 Spectroscopie infra rouge IR	30
II.1.2.3 Spectrophotomètre ultraviolet visible UV -VIS	30
II.1.2.4 Spectroscopie à balayage électronique (MEB).....	31

CHAPITRE III : SYNTHÈSE CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INHIBITEUR ÉTUDIÉ

III.1 Synthèse chimique du composé organique.....34
III.1.2 Mode opératoire.....35
III.1.3 Caractérisation de Inhib (1) :.....36

CHAPITRE(IV) : ETUDE DE L'INHIBITION DE L'ACIER DE CONSTRUCTION DANS UN MILIEU SIMULANT L'INTERSTICE (ACIER/ BETON) PAR LE COMPOSE ORGANIQUE SYNTHÉTISÉ ET INTERPRÉTATION DES RESULTATS

IV.1 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique à pH = 13.5 en absence et en présence de chlorures, sulfates et nitrates39
IV.1.2 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique chlorurée.....42
IV.1.3 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique en présence de sulfates SO_4^{2-} :.....46
IV.1.4 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique en présence de nitrates NO_3^- 52
IV.2 Etude comparative sur l'action agressive des trois ions étudiés55
IV.3 Comportement de l'acier F10 en présence d'inhibiteur de corrosion.....56
IV.4 Etude comparative sur l'action inhibitrice du composé étudié en présence des trois ions agressifs83
CONCLUSION GÉNÉRALE.....84
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....85

INTRODUCTION

Le fer et l'acier font partie intégrante des constructions anciennes et nouvelles. Ces métaux permettent de conférer aux structures une résistance en traction supérieure et assurent la pérennité des ouvrages. Or, les structures, qu'il s'agisse de bâtiments ou d'ouvrages d'art, sont soumises aux intempéries et à l'agression d'agents polluants présents dans le sol, l'eau et l'atmosphère.

Les matériaux utilisés en construction, pierres de construction, calcaires, béton, plâtres et chaux, sont des matériaux poreux qui subissent des modifications physico-chimiques liées à la pénétration de ces polluants. Ces altérations provoquent ou accélèrent la détérioration dite corrosion des armatures en acier ; ce qui peut entraîner une augmentation des contraintes dans le matériau entourant la pièce métallique du fait de l'augmentation du volume du métal due à l'apparition d'oxyde de fer. Ces contraintes finissent par faire éclater le matériau provoquant ainsi des dégâts très nombreux économiques et sécuritaires [1, 2].

La corrosion coûte très cher. Parmi les coûts, certains sont évitables par mise en œuvre adaptée d'une politique de prévention de lutte contre la corrosion. Cette politique doit être pratiquée par tous, les concepteurs et le personnel liés aux travaux neufs, à l'entretien et à la maintenance.

La conservation des armatures peut être assurée par une protection cathodique sacrificielle, une protection cathodique par courant imposé, par réalcalinisation, par déchloruration [3] ou par utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Plusieurs familles d'inhibiteurs de corrosion sont commercialisées et utilisées pour la prévention ou/et la diminution de la détérioration des armatures en béton armé. Des nitrites, amines, amino-alcools et fluorophosphates sont largement utilisés [4-8].

Ces derniers temps, les bases de Schiff différemment substituées ont donné de bons résultats dans la lutte contre la corrosion des aciers en milieu acides [9-16]. IL est montré que des liaisons très fortes établies entre les sites métalliques et les doublets électroniques libres des atomes hétérogènes présents dans la structure de l'imine. Ce qui explique leur forte adsorption chimique et par suite leur pouvoir inhibiteur très élevé.

Très peu de travaux ont été cités en milieux basiques [17-23].

Pour cela, et pour leurs caractéristiques structurales très remarquables qui leur confère des applications variées, nous avons effectué ce travail qui vise à examiner l'efficacité inhibitrice d'une nouvelle base de Schiff **Bis – 2,4 (2- iminobenzenthio) pentane** notée **Inhib.(1)**, particulièrement en milieu basique (pH = 13.5) simulant l'eau interstitielle du béton.

L'étude du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique de l'acier F10 (6mm), en absence et en présence des trois ions **chlorures (Cl⁻)**, **sulfates (SO₄²⁻)** et **nitrate (NO₃⁻)** dans ce milieu est suivie par l'examen de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en question par le composé organique **iminithiol** base de Schiff. L'objectif est de comparer l'action agressive des nitrates et sulfates par rapport à celle des chlorures d'un coté et de mettre en évidence l'influence de la présence de l'atome de soufre à la place de l'oxygène dans la structure de l'imine d'un autre coté.

La synthèse et la caractérisation physico-chimique de ce composé sont réalisées par collaboration avec le professeur A. OURARI du laboratoire d'électrochimie d'ingénierie moléculaire et catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de l'université de Sétif.

Le travail se compose de deux parties essentielles. La première concerne la synthèse et la caractérisation de ce produit et la seconde partie est réservée à l'étude du pouvoir inhibiteur de cette molécule en absence et en présence des ions cités au dessus vis-à-vis de la corrosion d'acier doux destiné à la construction en fonction du temps d'immersion. L'interprétation des résultats obtenus est confirmée par des analyses de surface par microscopie à balayage électronique (MEB).

Le mémoire comporte quatre chapitres. Le premier résume des notions générales sur le béton, la corrosion des aciers dans ce milieu, les inhibiteurs et les principaux travaux bibliographiques concernant la lutte contre le phénomène de corrosion des aciers par différents inhibiteurs.

Le second chapitre décrit un bref aperçu théorique sur les méthodes expérimentales utilisées et les conditions de travail.

Quant au troisième chapitre, il explicite le mode de synthèse de l'inhibiteur étudié et ses caractéristiques physico-chimiques obtenues par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse (IR, UV-VIS, RMN) et microanalyse.

Le dernier chapitre rassemble tous les résultats électrochimiques et micrographiques ainsi que leur discussion, concernant l'étude de la corrosion de l'acier F10 et son inhibition par cette nouvelle molécule inhib. (1) dans le milieu d'étude.

En fin, une conclusion générale terminera ce mémoire.

CHAPITRE I

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Le béton armé.

Le béton armé est l'intime assemblage de barres d'acier (armatures) et de béton afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction. Cet assemblage est rendu possible grâce à la dilatation comparable des deux matériaux [24].

I.1.1 Le béton

Le béton est un mélange de ciment, d'eau et de granulats constitués de sable et de gravier.

I.1.1.1 Le ciment

Il existe plusieurs sortes de ciment offrant des caractéristiques différentes. Le plus usuel est le ciment dit "Portland".

Le ciment Portland résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1450°C dans des fours rotatifs. Les produits de départ sont le hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (80%) et l'argile (20%). A haute température, les éléments chimiques se recombinent pour donner des silicates de calcium (principalement le silicate tricalcique C_3S , qui représente 50 à 70 % du clinker), le silicate bicalcique (20%), l'aluminate (8% à 10%) et l'aluminoferrite de calcium, souvent intimement enchevêtrés.

Une petite quantité de sulfate de calcium CaSO_4 (environ 5%) est ajoutée lors du broyage, comme régulateur de prise (gypse, héli hydrate, anhydrite) [24].

I.1.1.2 Eau de gâchage

L'eau intervient par ses propriétés physico-chimiques, à toutes les étapes de la vie du béton. Elle confère à ce matériau une plasticité qui permet son écoulement et son moulage. Elle assure ensuite l'hydratation du ciment et participe à la cohésion du matériau durci. Elle peut être un facteur de dégradation si elle contient des ions agressifs.

I.1.1.3 Granulats

Les granulats sont des matériaux granulaires qui sont agglomérés par un liant, constituent le squelette du béton. Ils ne réagissent pas avec le liant et ne participent pas à la résistance du béton que par la compacité qu'ils confèrent à celui-ci.

I.1.1.4 L'eau interstitielle du béton

La structure du béton durci comporte des pores de différentes dimensions, ces pores renferment une phase aqueuse appelée eau interstitielle fortement alcaline (pH=13,5), ce qui passive normalement les armatures du béton. L'hydratation du ciment entraîne la rupture de certaines liaisons chimiques de constituants anhydres et il s'établit un équilibre entre la solution interstitielle et la phase hydratée. Suite à ceci la composition de la phase liquide interstitielle évolue en fonction du temps.(figure 1)

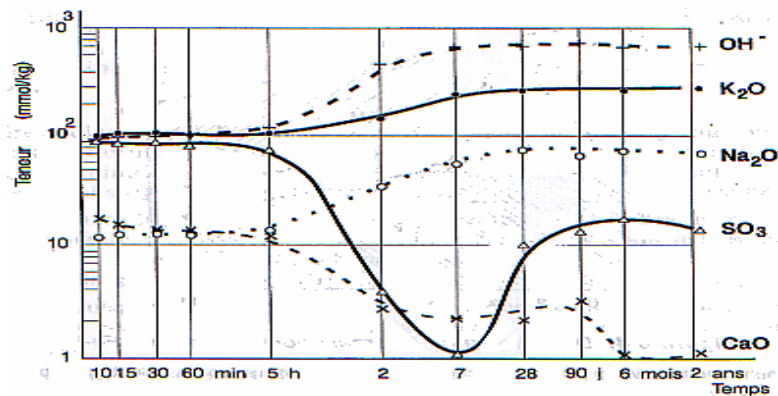


Figure 1. Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [24]

I.1.2 L'acier de construction

L'acier de construction demeure l'un des matériaux les plus résistants et durables, en plus d'être économique à fabriquer et confirme une bonne résistance du béton à la traction. Les armatures (barres) sont disposées dans le béton avec une bonne adhérence. Les produits en acier léger sont utilisés pour les colombages, pannes, chevrons, solives et dans la construction de formes de toits en acier et de panneaux muraux. Habituellement associé à la gratte-ciel et aux ponts, l'acier apparaît maintenant comme un matériau de choix pour les charpentes des constructions résidentielles [25].

I.2 Phénomène de corrosion

I.2.1 Définition

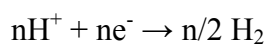
La corrosion des métaux est définie comme un phénomène correspondant à l'attaque puis la destruction spontanée d'un matériau sous l'influence d'un agent oxydant présent dans son environnement. Cette destruction, qui peut être accentuée en présence d'écoulement fort, modifie complètement la qualité de l'état de surface de ce matériau.

En pratique, c'est la corrosion de type électrochimique qui est la plus fréquente, et la forme localisée la plus dangereuse; elle s'explique par une réaction d'oxydation traduit l'attaque du métal M avec libération d'électrons suivant la réaction :

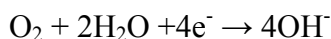
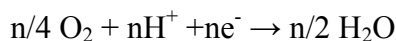


Les ions M^{n+} , ainsi libérés, peuvent ensuite réagir en partie avec d'autres espèces chimiques présentes en solution, ce qui engendre la formation de couches de produits de corrosion à la surface du métal. En revanche, les électrons libérés lors de l'oxydation seront consommés par la réaction cathodique $Ox + ne^{-} \rightarrow Red$ appelée souvent réaction moteur.

Parmi les réactions motrices, souvent rencontrées en pratique, on peut citer la réduction de l'hydrogène en milieu acide :



ou encore la réduction de l'oxygène dissous suivant le pH du milieu :



La condition nécessaire pour provoquer la corrosion d'un métal M est la présence d'un couple Ox/Red accepteur d'électrons, ayant une tension thermodynamique supérieure à celle du métal ; $E_{Ox/Red} > E_{M^{n+}/M}$ [26].

I.2.1.1 Types de corrosion [27].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer :

* **La corrosion chimique** d'un métal n'est autre que sa destruction spontanée suivant les mêmes lois qui régissent l'évolution des réactions chimiques classiques.

* **La corrosion électrochimique** est le type de corrosion le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux. Elle résulte de l'attaque d'un métal par un électrolyte susceptible de conduire le courant par déplacement d'ions à titre d'exemple :

***La corrosion microbienne :** Cette forme d'attaque localisée se reconnaît à certaines caractéristiques : les micro-organismes contribuent directement, par leur métabolisme de vie, à la détérioration des métaux.

I.2.3 La corrosion des aciers dans le béton [28, 29].

Le contrôle de la corrosion est relié à la disponibilité d'un produit ou par la cinétique de réaction d'un produit. Dans le béton, la réaction de corrosion est souvent contrôlée par la réduction de l'oxygène et de l'eau (réaction cathodique), parce que la disponibilité des réactifs est reliée à la diffusion dans le béton. Duffo et col [30] mentionnent que le processus de corrosion des armatures dans le béton est différent de celui en condition atmosphérique et est similaire à la dégradation de l'acier immergé dans une solution alcaline carbonatée.

La rouille est composée de plusieurs oxydes et hydroxydes qui possèdent différentes propriétés.

La réaction de corrosion qui implique la précipitation des produits de corrosion autour des armatures est complexe. Selon les conditions environnementales autour des armatures, la réaction de corrosion peut favoriser la formation de certains produits de corrosion et limiter la précipitation des autres.

La magnétite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) et hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les produits de corrosion typique que l'on retrouve dans le béton. Duffo et coll. en 2004 [30] ont analysé la rouille provenant d'une structure âgée de 65 ans en conditions urbaines. Leurs observations démontrent qu'il y a deux couches de produits de corrosion, une première couche intérieure noire, dense et adhérente, puis une couche extérieure rouge-brun, faible, poreuse et non adhérente. La présence de ces deux couches est également démontrée précédemment par les auteurs Marcotte et coll. [31].

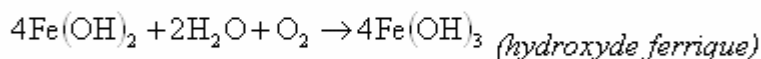
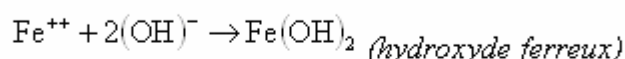
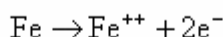
Les analyses de Duffo et coll. en 2004 [30] ont montré une prédominance de magnétite (Fe_3O_4) avec des pics de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et quelques pics de lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) dans la couche de rouille interne et dense. Dans la couche externe, seulement la lepidocrocite et la goethite ont été trouvées.

Les investigations effectuées sur les structures de béton en service démontrent aussi que les oxydes sont habituellement distribués inégalement autour des armatures. Les produits de corrosion semblent diffuser de l'armature pour précipiter dans la matrice cimentaire. Par exemple, Chitty et coll. [32] et Marcotte et Hansson [31] rapportent la présence des produits de corrosion jusqu'à 5mm de l'interface acier béton. De plus, la fissuration influence la distribution des produits de corrosion en permettant aux ions chlorures de migrer dans la fissure.

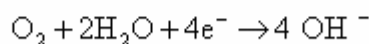
I.2.3.1 Mécanismes de corrosion des aciers dans le béton

Le phénomène de corrosion débute avec la création d'une pile électrochimique (Figure2). La solution interstitielle de la pâte de ciment durcie relie une zone anodique à une zone cathodique. Les réactions se déroulent de la façon suivante :

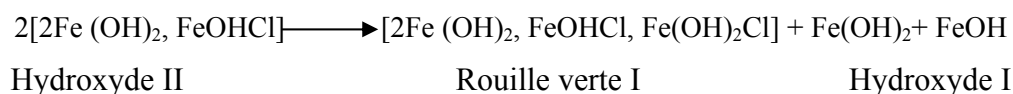
- Réactions anodiques :



- Réaction cathodique :



La première étape de la corrosion est la destruction de la couche passive. Les ions chlorures activent la surface de l'acier, il y a donc formation de l'anode. Les ions ferreux Fe^{++} , passent en solution à l'anode (perte de section à l'anode) alors que des électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyle. Les hydroxydes et les ions ferreux se déplaçant dans l'électrolyte, se combinent pour former de l'hydroxyde ferrique, qui se transforme par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier comme le montre le schéma réactionnel suivant [33] :



La corrosion ne peut pas avoir lieu dans un béton sec, c'est à dire à une humidité relative de moins de 60%, puisque que le processus de corrosion doit recycler de l'eau pour assurer sa poursuite. Elle ne peut avoir lieu dans un béton complètement immergé dans l'eau, sauf si celle-ci contient de l'air car le processus de corrosion doit consommer de l'oxygène. Une cellule de corrosion n'existe que lorsqu'un potentiel électrochimique est présent. Le potentiel électrochimique peut être généré de deux façons, soit par une différence dans la nature des métaux ou par une différence de concentration de certains ions au voisinage de l'acier (cas des Cl^{-}). La [Figure4](#)

présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers d'armature dans le béton en présence de chlorure [34].

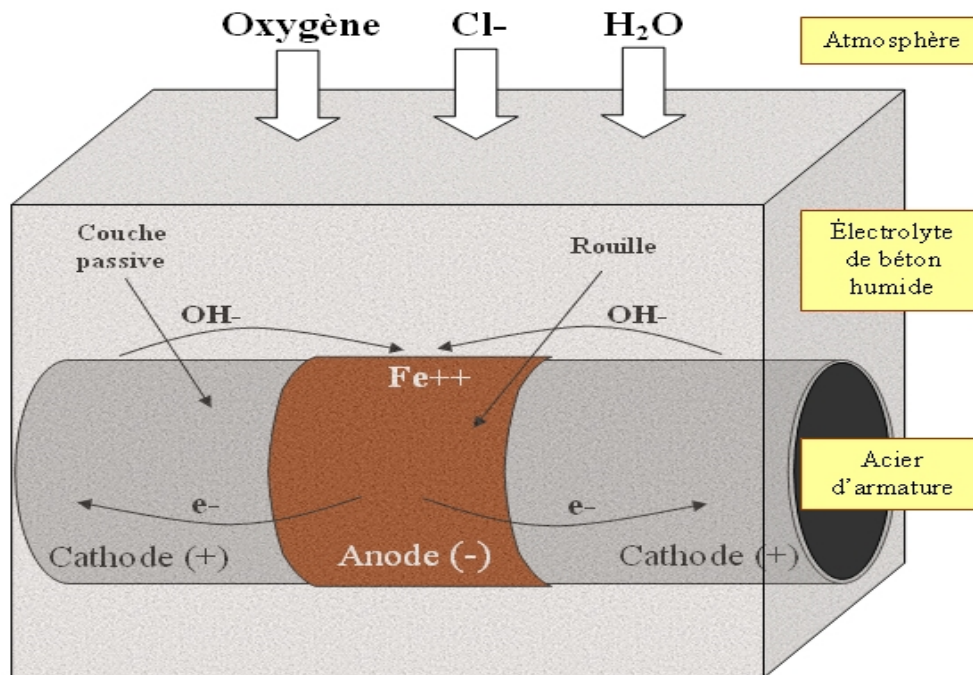


Figure 2. Mécanisme de corrosions des aciers d'armatures en présence de chlorures [34]

Selon TUUTI [35], le scénario de dégradation des structures en béton (Figure3), se déroule en deux phases :

- la phase d'incubation : phase où les agents agressifs pénètrent jusqu'aux armatures
- la phase de propagation de la corrosion

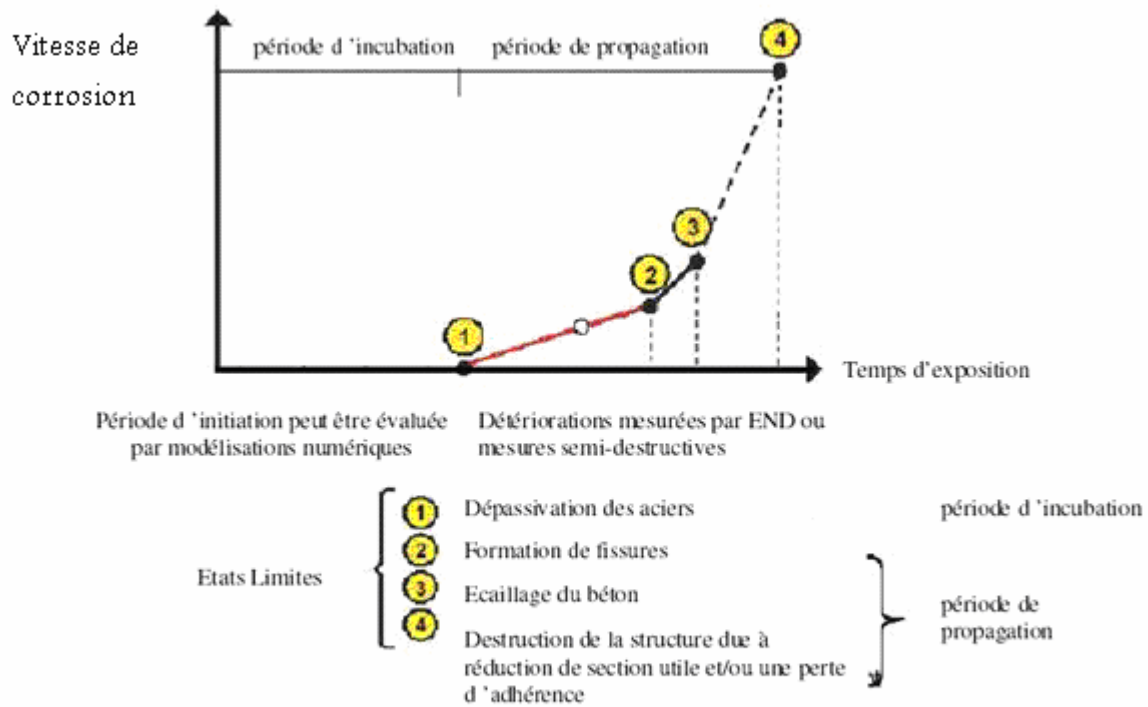


Figure 3 : Etapes de la corrosion des armatures [35]

I.2.3.2 La dépassivation des armatures [29].

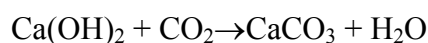
Les armatures en acier sont naturellement protégées par le ciment qui libère une solution basique en s'hydratant. Tant que le pH est basique (11-12), l'acier des bétons armés est passivé. Cependant, plusieurs agents peuvent s'attaquer à cette protection de fait et provoquer des fissurations du ciment et un risque potentiel de détérioration des armatures. Parmi ces agents, ceux qui relèvent d'une pollution du milieu qui sont :

- le gaz carbonique.
- les chlorures.

a. Action du gaz carbonique : Mécanismes de carbonatation du béton [36].

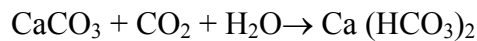
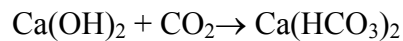
La carbonatation est un phénomène chimique présent dans l'épiderme du béton tout au long de sa vie.

La combinaison de l'hydrate de chaux (contenu dans le ciment) et du gaz carbonique de l'air forme du calcaire en libérant de l'eau. Le pH du béton baisse alors (pH≈8-9) et la corrosion des aciers s'initie :



Cette réaction, catalysée par l'humidité atmosphérique progresse de l'extérieur vers l'intérieur du béton et provoque la neutralisation progressive de l'alcalinité du ciment : La protection naturelle des armatures n'est alors plus assurée.

Par ailleurs, l'eau chargée de gaz carbonique donne naissance à un acide faible (H_2CO_3 : acide carbonique) qui attaque la chaux et le carbonate de chaux suivant les réactions :



Les Facteurs influant sur la carbonatation sont [23] :

- nature du ciment ;
- dosage en eau et ciment ;
- milieu ambiant.

b. Action des ions chlorures

Certains types de granulats contenant des minéraux sensibles en milieu alcalin, sont susceptibles de relarguer de la silice, qui en réagissant avec les éléments de la solution interstitielle, provoque la formation de gels. Ces derniers aux propriétés expansives conduisent à des désordres structuraux sous la forme de faïençage, fissures, etc...

La réaction alcali granulats ne se produit que si les conditions nécessaires à son développement sont réunies à savoir :

- des granulats réactifs (riches en silice).
- une teneur en alcalins (Na^+ et K^+) suffisante dans la phase interstitielle du béton.
- un milieu ambiant favorable (humidité, température, ...)[29].

Les chlorures présents dans le béton peuvent soit être introduits lors du gâchage, soit provenir du milieu environnant. Seul le second cas est considéré ici : la teneur en chlorure non liés par réaction chimique est assez élevée et elle augmente au cours du temps au niveau d'une armature.

D'après les diverses observations, lorsque la teneur en chlorure atteint ou dépasse une valeur critique, la couche de recouvrement de l'acier ne peut plus le protéger. Cette valeur est pratiquement la même que celle que Hausmann a trouvée de façon empirique :

$[\text{Cl}^-]_{\text{crit}} = 0,6 [\text{OH}^-]$. La 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 du 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 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ est inférieur à 1, les chlorures n'ont pas d'effet sur cette solution qui reste donc stable. Dès que le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ dépasse le seuil critique égal 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 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 se forme d'abord de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ où 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 chlorure est $[\text{Fe}_3 \text{Fe}(\text{OH})_8]^+ \cdot [\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$. Au niveau de la structure cristalline, l'ion chlorure 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 (γ - FeOOH), la goethite (α - FeOOH), l'akaganeite (β - FeOOH) ou la magnétite (Fe_3O_4) et dont la nature dépend de la teneur en chlorure et d'autres facteurs tels que la température.

Ces transformations des produits de corrosion formés en présence de chlorures expliquent les constatations pratiques 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 sombres et son mou. Ceci correspond à la transformation de la rouille verte en magnétite.

-lorsque les produits de corrosion sont assez épais, ils forment des strates, où la teneur en chlorure 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 [34].

- *Les chlorures liés et les chlorures libres*

Les chlorures liés se trouvent dans le béton sous deux formes principales : physiquement adsorbés sur les parois solides dans les pores ou chimiquement fixés par réaction avec certains composés du ciment. Dans ce dernier cas, les composés formés sont le monochloroaluminate hydraté ou sel de Friedel, de formule $C_3A.CaCl_2.10H_2O$, et le trichloroaluminate $C_3A.3CaCl_2.30H_2O$. Dans les conditions habituelles de concentration des ions chlorures dans les bétons, on ne rencontre que le sel de Friedel.

Les chlorures qui ne sont pas fixés chimiquement ou physiquement peuvent migrer plus ou moins facilement à l'intérieur du béton, par capillarité, sous l'effet des variations d'humidité consécutives aux alternances de séchage et de mouillage. On peut aussi envisager que les chlorures pénètrent par diffusion dans le béton sous l'effet de gradients de concentration à partir de l'eau de mer par exemple [26].

Ces chlorures libres sont ainsi susceptibles d'atteindre en quantité suffisante l'armature pour la dépassiver.

La capacité de fixation des ions chlorures Cl^- par le ciment dépend de la nature du ciment utilisé et principalement de la quantité d'aluminate C_3A présente dans le clinker. Il semble aussi que d'autres composés du ciment comme l'aluminoferrite C_4AF soient susceptibles de former des chlorures complexes.

D'autres espèces ioniques peuvent intervenir sur la fixation chimique des chlorures. Ainsi les ions sulfates réagissent de préférence aux ions chlorures sur le C_3A présent en formant des sulfoaluminates et en diminuant la capacité de fixation des chlorures [27].

Plusieurs travaux [37, 38] sont effectués sur l'effet des agents agressifs dans un milieu alcalin sur la corrosion d'acier de construction. M.M. El-Naggar [6] a examiné l'effet de la concentration de $NaCl$, $NaNO_3$ et Na_2SO_4 sur la dissolution de l'acier dans 0.5 M $NaHCO_3$ désaéré à $pH = 8.72$. Les résultats trouvés (figure 4) ont révélé le suivant :

- La présence de Cl^- augmente l'attaque de l'acier pendant que celle de NO_3^- et SO_4^{2-} facilite la passivation
- Le film passif consiste en un mélange d'oxydes de fer et d'autres espèces. L'identité exacte du film dépend d'espèces présentes dans la solution qui pourraient être incorporées dans le film.

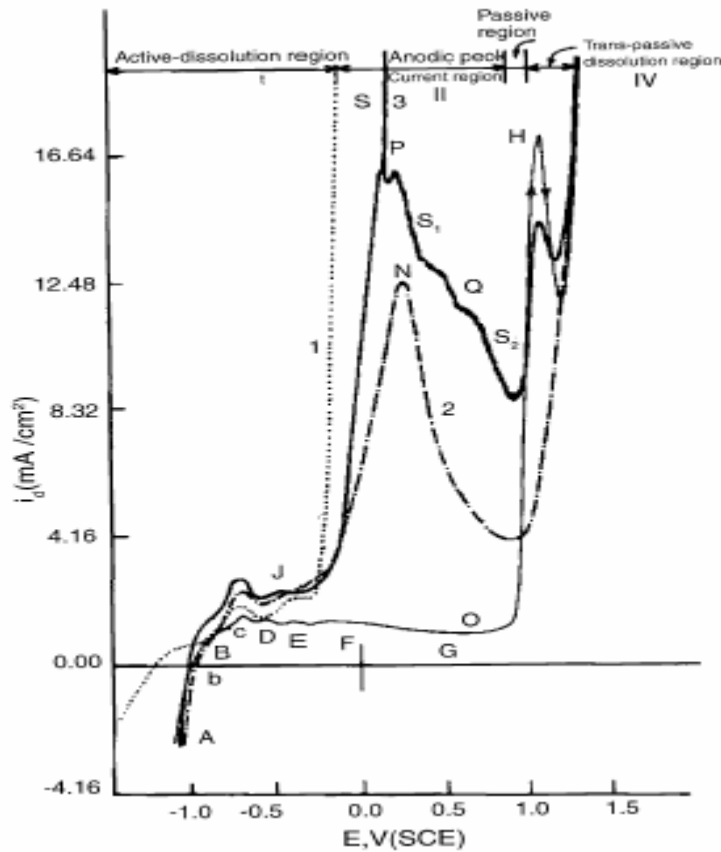


Figure 4. Effets de l'évolution de la concentration des anions agressifs sur le comportement anodique de l'acier au carbone dans une solution désaérée 0,5M NaHCO_3
 (0) blanc; (1) 0,1 M Cl^- , (2) 0,2 M NO_3^- , (3) 0,2 M SO_4^{2-} [6]

I.2.3.3 Facteurs influant la corrosion

Les dégradations du béton peuvent avoir des origines physiques et mécaniques ou chimiques. Les mécaniques surtout sont les charges excessives et les chocs. Les facteurs physiques sont les températures extrêmes (gel, incendie).

Par ailleurs, des corps vivants (bactéries, végétaux, etc.) peuvent se fixer sur le béton. De même, des corps chimiques (fumées d'usine, engrais, etc.) peuvent être mis en contact du béton. Dans ces cas, le béton peut se dégrader par réaction (dissolution, gonflement) des constituants du béton.

Les facteurs chimiques sont les plus importants dans les altérations en volume de l'enrobage de béton.

D'une façon générale, les constructions en béton armé sont au contact de l'atmosphère, de l'eau (rivière, mer, etc.) ou de sols. Ces milieux sont plus ou moins pollués et contiennent certains corps (gaz ou liquide) qui peuvent entrer dans le béton et modifier les caractéristiques de celui-ci et en particulier la composition chimique de la solution interstitielle [29].

- influence de l'enrobage

L'enrobage du 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, en suite, 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 [24].

- influence de la composition du béton

La compacité du béton est aussi un critère à considérer dans la détermination de la vitesse de corrosion.

Une diminution du rapport Eau/Ciment de 0,6 à 0,5 divise par deux environ la vitesse de corrosion en présence de chlorures pour les ciments Portland. L'influence de l'ajout de cendres volantes, de laitiers, de fumées de silice manque encore de données quantitatives. Toutefois, les recherches effectuées ces dernières années concluent à l'influence bénéfique de ces additions [39].

- Action des sulfates

Les solutions aqueuses de sels sulfatés présentes dans certains sols et eaux souterraines attaquent le béton à base de ciment Portland. La rapidité et la gravité de l'attaque dépendent de la quantité de sulfate (soluble) disponible, de la présence d'eau, de la composition du ciment, et de certaines caractéristiques du béton telles que la perméabilité. À mesure que progresse cette attaque, la pâte de ciment durcie perd progressivement de sa résistance. Le processus se termine par la désagrégation du béton.

Parmi les éléments construits en béton susceptibles de subir l'attaque des sulfates présents dans certains terrains et dans certaines nappes aquifères figurent les semelles, les murs de fondation, les murs de soutènement, les piliers, les pieux, les ponceaux, les tuyaux et les dalles de surface. L'attaque la plus sérieuse se produit sur les éléments dont une face est en contact avec les solutions de sulfate, tandis que l'autre face permet l'évaporation. Tel est le cas, par exemple, pour les murs de soutènement [40].

L'eau de mer est chargée en ions sulfates. Ces ions ne sont pas passifs vis à vis de la matrice cimentaire.

Les modes d'action des sulfates dans le béton sont complexes, nombreux, et pas tous encore identifiés. Cependant la formation de certains composés chimiques a permis d'expliquer le gonflement résultant de la pénétration des ions sulfates. Les sulfates, véhiculés par l'eau, en pénétrant dans le béton véhiculés par l'eau vont réagir chimiquement avec la matrice

cimentaire pour former de nouveaux hydrates qui sont expansifs (sels de condlots), ces gonflements entraînent des tensions au sein du béton, tensions engendrant de la fissuration.

Trois types de composés peuvent se former en fonction entre autre de la concentration en sulfate de l'eau, du pH environnant, et de la température : l'ettringite le gypse et la thaumasite [41].

- Action des bactéries [42].

La dégradation des bétons par les microorganismes se produit essentiellement en milieu anaérobie riche en matières organiques tel que les effluents résiduaux.

Les bactéries qui prédominent dans ces milieux sont de type sulfato réductrices. Elles se développent dans des effluents de pH compris entre 5 et 9,5, à des températures s'échelonnant de -5°C à $+75^{\circ}\text{C}$ et dans des milieux caractérisés par un potentiel d'oxydoréduction assez bas.

L'augmentation dans le milieu de la teneur en sulfures provenant de la réduction des composés oxydés du soufre (sulfate, thiosulfate) par les bactéries sulfurogènes conduit à la formation de sulfures qui dégazent dans l'atmosphère sous forme d' H_2S . Dans les ouvrages comportant une partie émergée tels que les ouvrages d'assainissement, les sulfures gazeux peuvent se recondenser sur les parois en béton et s'oxyder en acide sulfurique et sulfates sous l'action de bactéries aérobies de type Thiobacillus, Thiooxydans, etc... L'acide ainsi produit conduit à une dégradation du béton par une succession de réactions chimiques qui aboutissent essentiellement à la formation de gypse. Ce dernier peut ensuite réagir avec l'aluminate tricalcique (C_3A) du ciment et former de l'ettringite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6, 3\text{CaSO}_4, 31 \text{H}_2\text{O}$) entraînant le gonflement puis l'éclatement du béton.

Les principaux paramètres qui influent sur la vitesse de dégradation des bétons par les bactéries sont :

- **la composition du milieu et notamment la teneur en H_2S** qui influence la croissance des bactéries. En dessous d'une teneur en sulfures de 1 mg/l dans l'effluent, l'attaque du béton est faible. Elle ne devient importante qu'à partir de 5 mg/l ;

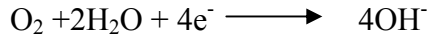
- **l'humidité** : elle est nécessaire à la fois pour la formation du biofilm et pour le développement de l'attaque acide.

- **la température** : elle joue surtout un rôle sur la réactivité de la biomasse produisant les sulfures.

- **la vitesse d'écoulement** est notamment la formation de turbulences

- Effet de l'oxygène

L'oxygène dissous dans un liquide aqueux joue un rôle primordial dans la réaction dite cathodique de la corrosion des aciers :



Ainsi, plus la teneur en oxygène est élevée, plus grande est la vitesse de cette réaction, laquelle vitesse est égale à celle de la dissolution du métal.

Parallèlement, plus la teneur en oxygène est élevée, plus le potentiel mixte du métal se rapproche de la valeur correspond à la réduction de l'oxygène. En d'autres termes, ce potentiel mixte se déplace vers les valeurs plus positives.

Par ailleurs, l'oxygène a aussi un autre effet dans la corrosion des matériaux à base de fer en présence de chlorures ou de carbonates. En effet, dans ces cas, les produits intermédiaires de corrosion (rouilles vertes) ne sont pas stables. Ils se transforment en produits non passivant et relâchent un peu de chlorures dans le liquide [43].

- Influence de l'humidité et de la température [43].

La vitesse de corrosion atmosphérique d'un acier doux exposé à l'air est de l'ordre de 50 à 100 µm par an à la température ambiante. On peut donc s'attendre à des vitesses du même ordre de grandeur pour des armatures qui réunissent des conditions de corrosion appropriées. Toutefois, la vitesse peuvent être plus faible si la disponibilité en oxygène est freinée par une couche d'enrobage compact, mais elles peuvent être aussi plus élevées si localement des hétérogénéités favorisent la formation de piles par concentrations différentielles.

Après la dépassivation, la propagation de la corrosion dépend de deux paramètres primaires :

- l'humidité à l'intérieur du béton responsable, d'une part, de la composition de la solution interstitielle et de la résistivité du béton et, d'autre part, de la disponibilité en oxygène.
- la température à laquelle est soumis le béton.

I.3. LES INHIBITEURS DE CORROSION [3].

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en petite concentration à un environnement, provoque une diminution significative de la vitesse de corrosion d'un métal situé dans cet environnement.

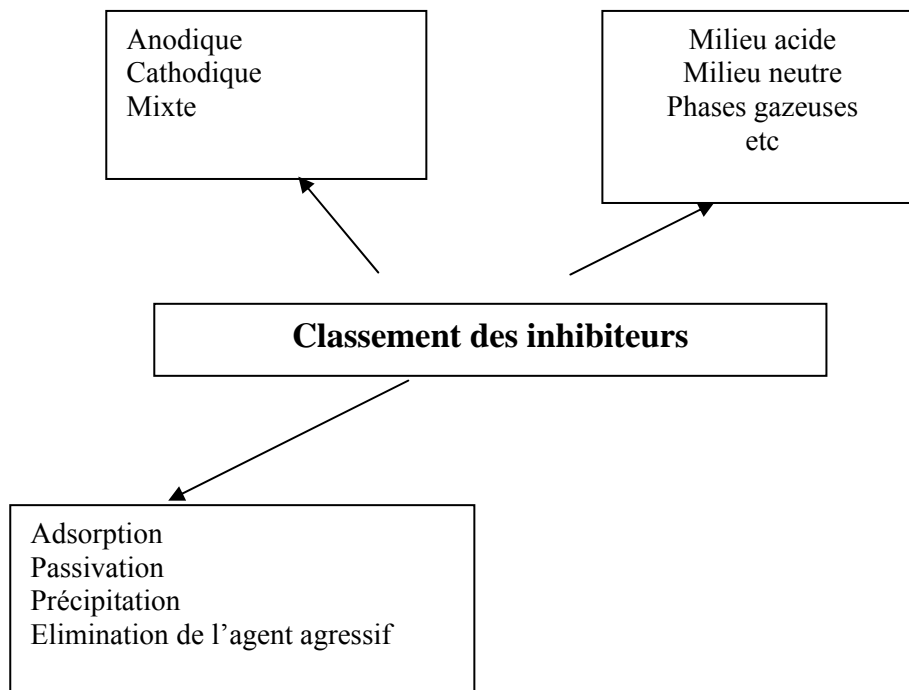
D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisation.

- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.



I.3.1. Les Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- * la formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- * les mécanismes d'actions électrochimiques (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- * les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film) [3].

I.3.1.1 Nature des molécules de l'inhibiteur [44].

I.3.1.1. a. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupements fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- * le radical imine (C=NH)
- * le radical amine (-NH₂)
- * le radical mercapto (-SH)
- * le radical carboxyle (-COOH).

I.3.1.1. b. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄⁻ⁿ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,.... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Nombreux produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.3.1.2 Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure 5), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour

restaurer le film, la partie exposée se corrompt en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

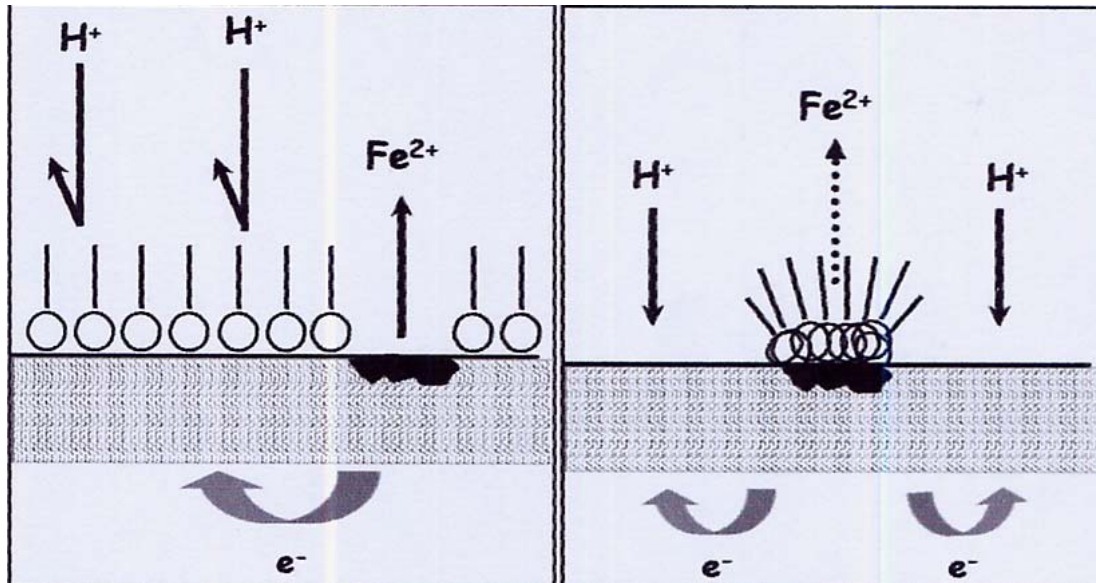


Figure 5. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide[44]

I.3.1.3 Mécanismes d'action interfaciale

I.3.1.3.a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites.

Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaison faible) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont à distinguer :

- * Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- * Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.

* Les liaisons hydrogènes dues aux groupement hydroxyyles ou amines.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des atomes des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électriques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.3.1.3.b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition "d'interphase" traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemples); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une stabilité élevée [44].

I.3.2 Les inhibiteurs utilisés pour le béton

L'efficacité inhibitrice d'un grand nombre de produits chimiques de corrosion est étudiée depuis les années 60 pour les armatures du béton [45].

Les premières molécules étudiées furent les chromates, les phosphates, les hypophosphates, les bases (alcalins), les nitrites et les fluorures.

Les nitrites de sodium ou de calcium suscitèrent le plus de recherche. Ils s'avérèrent tous deux inhibiteurs de corrosion mais l'utilisation de nitrite de sodium, entraînant une résistance faible du béton à la compression et suite de possibles alcali réactions. Le nitrite de sodium, fut abandonné au profit du nitrite de calcium qui ne modifiait pas les propriétés mécaniques du béton et qui de plus était compatible avec les fumées de silice. Ces inhibiteurs sont des produits qui, ajoutés au béton frais lors de son malaxage (gâchage), ont une action préventive.

A partir des années 90, la littérature propose un nombre croissant d'études sur diverses molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion [44]. Le tableau (1) présente de manière non exhaustive les résultats obtenus pour certains de ces composés, ajoutés au gâchage, vis-à-vis de la corrosion générée par les chlorures, cas le plus souvent étudié.

Tableau 1. *Inhibiteurs de corrosion pour le béton [44]*

Inhibiteurs	Corrosion en présence de chlorures
Nitrite de sodium	Retardée
Nitrite de calcium	Retardée
Chromate de potassium	inchangée
Benzoate de sodium	inchangée
Chlorure stanneux	Résultats contradictoires
β -glycérophosphate de sodium	Retardé
Mélange d'amines et d'esters	Retardé

C'est aussi à cette époque qu'apparaissent les premiers inhibiteurs de corrosion appliqués à la surface du béton. Ces inhibiteurs, parfois appelés inhibiteurs migrants, sont le monofluorophosphate de sodium (MFP) et des mélange commerciaux d'alcanolamine et d'amines soluble dans l'eau, produits dérivés d'inhibiteurs en phase vapeur [46].

En 1998, les données sur l'efficacité de ces produits étaient, pour l'essentiel, restreintes à des études réalisées en collaboration avec les fabricants. Depuis 2000, un nombre croissant de publications indépendantes sur ces produits sont disponibles, notamment les proceedings du projet européen COST 521 [47]. Actuellement, la recherche concernant les inhibiteurs de corrosion appliqués à la surface du béton tente de répondre aux questions suivantes :

- Les inhibiteurs de corrosion arrêtent-ils ou au moins retardent-ils la corrosion dans un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures ?
- Quelles concentrations en inhibiteurs sont nécessaires au niveau de l'acier pour qu'ils soient efficaces ?

- Est-ce que ces concentrations peuvent être atteintes en pratique par des méthodes telles que l'application de surface et comment cela peut-il être démontrable ?
- Combien de temps reste efficace l'inhibiteur de corrosion au niveau de l'armature et comment relier ce temps à l'extension de la durée de vie de la structure ?
- Peut-il y avoir des effets néfastes (dégradations du béton et aspect esthétique) dus à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans le béton ?

Si l'efficacité de ces produits est parfois démontrée en laboratoire, elle reste à prouver sur les ouvrages en béton armé.

Dans l'action des inhibiteurs de corrosion migrants, deux phases peuvent être distinguées :

- (i) le transport du produit depuis la surface du béton sur lequel il a été appliqué jusqu'à l'armature, et qui peut inclure des interactions avec les constituants du béton.
- (ii) Son interaction avec le métal lorsque les espèces inhibitrices, après avoir diffusé ou migré dans le béton, arrivent à la surface de l'acier.

Dans ces conditions, l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur doit s'articuler autour de la détermination, d'une part de conditions de transport de l'inhibiteur dans le solide poreux, et d'autre part de l'efficacité inhibitrice du produit à la surface de l'acier soit enrobé dans du béton, ou, dans une phase préliminaire, simplement immergée dans une solution aqueuse corrosive.

H.E. Jamil et col. [5] ont effectué une étude sur l'efficacité d'un inhibiteur amino alcool dans une solution simulant l'électrolyte interstitiel du béton $\text{pH} = 13,5$ pour définir le mécanisme de l'inhibition en présence d'ions chlorures. Les épreuves de la corrosion ont été réalisées en présence de 2 et 4 g/l de chlorure du sodium par des techniques électrochimiques comme la chronopotentiométrie, voltamétrie cyclique et l'impédancemétrie. La méthode électronique à balayage (MEB) a permis de caractériser les surfaces métalliques.

Il y a une augmentation des valeurs de potentiel vers l'anodique pendant les premières 100 heures jusqu'à atteindre des valeurs autour de -370 mV/ECS . Après cela, le potentiel diminue brusquement jusqu'à -570 mV/ECS . Cette diminution de potentiel suggère une perte de passivation induite par les ions chlorures présents dans la solution. Cependant, l'évolution du potentiel est considérablement différente en la présence d'inhibiteur (figure 6)

Il y a une augmentation lente dans la direction de l'anodique suivie par une stabilisation après approximativement 150 heures d'immersion. Ce changement des valeurs des potentiels (vers des valeurs plus positives) peut indiquer l'adsorption spontanée d'un film d'inhibiteur sur la surface de l'acier.

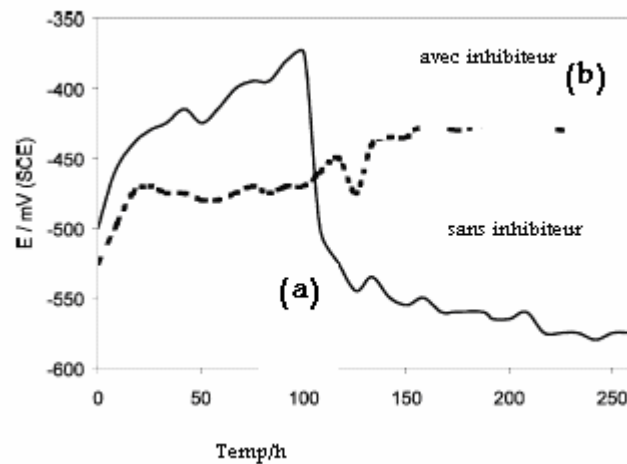


Figure 6. Courbes courant-tension

(a) 2 g/l NaCl (b) 2g NaCl +4%inhibiteur [5]

En voltamétrie cyclique les courbes de Tafel (figure7) montrent que la présence d'inhibiteur baisse fortement les courants anodiques, suggèrent une inhibition forte.

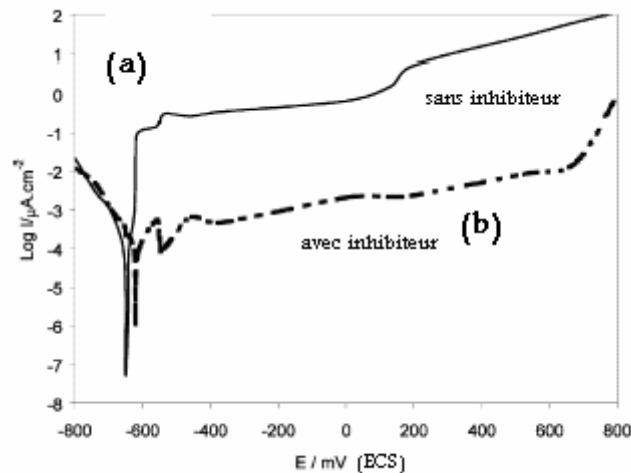


Figure 7. Courbes de Tafel : [5]

(a) :2g/l NaCl

(b) :2g NaCl +4%inhibiteur

L'analyse par MEB de la surface des échantillons immergés pendant une semaine dans les solutions sans inhibiteur et contaminées avec 2 g/l de NaCl montre la présence d'un grand nombre de produits de corrosion dispersés partout sur la surface entière .La présence d'un film d'oxyde avec une épaisseur hétérogène aligne entre 0.5 et1 μm est mise en évidence.

En présence d'inhibiteur, il y a un film presque constant déposé sur la surface et pratiquement pas de signes de corrosion.

De son côté S. Zor et col.[48] ont étudié la corrosion de l'acier de construction à différentes températures (303 à 338K) en présence de 0,1 M de NaCl pH=9 à différentes taux d'inhibiteurs alkyl benzène (LAB) et sulfate d'alkyle benzène (LABS) par voltamétrie cyclique.

Le taux de corrosion en présence et en absence de LAB et LABS, et la densité de courant diminuent avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs.

Les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs plus positives.

Le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la température selon l'équation d'Arrhenius.

Le composé sulfoné inhibe plus que son homologue ($\tau_{LABS} > \tau_{LAB}$).

L'efficacité diminue avec l'augmentation de la température.

L'énergie d'activation de l'acier corrodé croît avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs.

Aussi V. Shinde et coll [49] utilisent le poly (2,5-dimethylaniline) pour protection de la corrosion d'acier de construction dans un environnement chloruré. Ils ont conclu que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives (figure8) ainsi que le taux de corrosion est réduit.

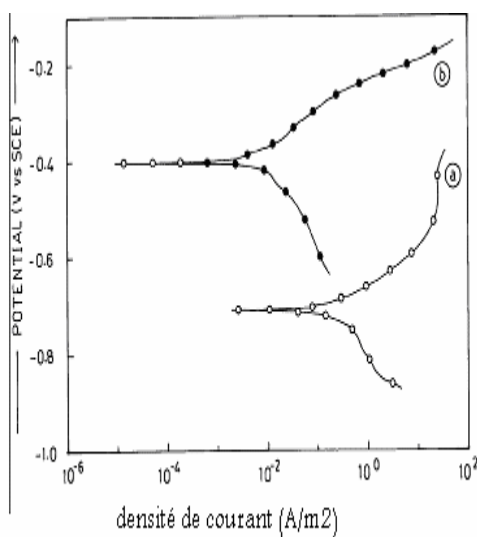


Figure 8. Courbe de Tafel: (a): en présence de 3%NaCl
(b): 3%NaCl+ poly(2,5-dimethylaniline)[49]

Les résultats obtenus ont montré des taux d'inhibition très intéressants.

I.4 Mesure de la corrosion des armatures dans le béton [50, 51].

Le relevé de potentiel par demi pile est une technique électrochimique souvent utilisée. L'évaluation de l'état des structures en béton armé est la première étape du processus de remise en état. Une inspection rapide et non destructive présentant un bon rapport coût efficacité permet souvent d'obtenir des renseignements essentiels sur la corrosion des ouvrages, contribue à assurer la qualité des travaux de réparation et de remise en état du béton, et aide à prévoir la durée de vie restante des ouvrages.

I.4.1 Relevé de potentiel par demi pile

La façon la plus simple d'évaluer le degré de corrosion de l'acier est de mesurer son potentiel de corrosion car celui-ci est, du point de vue qualitatif, étroitement lié au premier. Pour ce faire, on peut mesurer la différence de potentiel entre une demi pile portable ordinaire, normalement constituée d'une électrode de référence cuivre sulfate de cuivre (Cu/CuSO_4) placée à la surface du béton, et l'armature d'acier située en dessous. Les éléments de base de cette méthode de mesure, appelée « relevé de potentiel par demi pile », sont illustrés à la figure 9. L'électrode de référence est branchée à la borne positive du voltmètre et l'acier d'armature, à la borne négative.

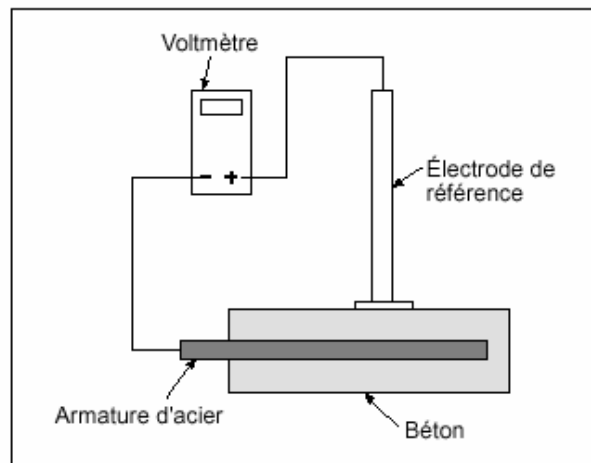


Figure 9. Schéma de principe de la technique du relevé de potentiel par demi-pile[51]

La confiance dans la fiabilité des relevés de potentiel par demi pile pour évaluer le potentiel de corrosion a été renforcée par les résultats recueillis au fil des ans, lors d'inspections visant à déterminer le degré de corrosion des tabliers de pont. C'est sur cette méthode qu'est fondée la norme ASTM C876. Celle-ci définit des lignes directrices générales (voir tableau 2) servant à évaluer la corrosion de l'armature des ouvrages en béton.

Tableau 2. *Probabilité de corrosion d'après les relevés de potentiel par demi pile [51]*

Relevé de potentiel par demi pile Cu/CuSO ₄	Activité de corrosion
Valeur négative inférieure à -0,2 (V)	90% de probabilité d'absence de corrosion
Valeur située entre -0,2 V et -0,35 (V)	Plus grande probabilité de corrosion
Valeur négative supérieure à -0,35 (V)	90% de probabilité de corrosion

CHAPITRE II

II DESCRIPTION DES METHODES D'ETUDE ET DES CONDITIONS OPERATOIRES

A- Description des méthodes d'études

II.1 Méthode électrochimique

II.1.1 Introduction

La corrosion d'un matériau métallique se traduit par la vitesse de dissolution, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

Parmi les nombreuses méthodes de détermination de vitesse de corrosion, nous nous sommes intéressés aux méthodes électrochimiques, principalement la voltamétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel. Le tracé des courbes de polarisation $I = f(E)$ et $E = f(\log |i|)$, nous ont permis de déterminer et analyser tous les paramètres électrochimiques de corrosion de l'aciers étudié dans les différents milieux.

II.1.1.2 Voltampérométrie cyclique [52].

II. 1.1.2.1 Définition et intérêt de la méthode

C'est une méthode potentiodynamique couvrant une zone étendue de tension. Elle consiste à mesurer les variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de deux électrodes d'une cellule électrochimique.

Les courbes obtenues (voltamogrammes) caractérisent la nature et le mécanisme de certaines réactions d'oxydoréduction se déroulant l'électrode de travail. Il est vain d'attendre les résultats quantitatifs de la voltampérométrie. C'est au contraire son aspect qualitatif qui est fondamental, lors de l'étude des réactions successives ou simultanées et surtout des réactions chimiques associées à des réactions électrochimiques. Elle permet en outre de déterminer l'état physique des espèces électroactives à l'interface solution électrolyte.

II. 1.1.2.2 Principe

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique d'analyse dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel variable selon un signal triangulaire par rapport à une électrode de référence $E=E_i \pm v_{bt}$. Elles concernent l'étude des relations entre l'intensité, la tension et le temps lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution.

Généralement les courbes $I=f(E)$ obtenues pour des systèmes réversibles illustrées sur la figure 10 ont des grandeurs caractéristiques $E_{Pc,a}$, $I_{Pc,a}$

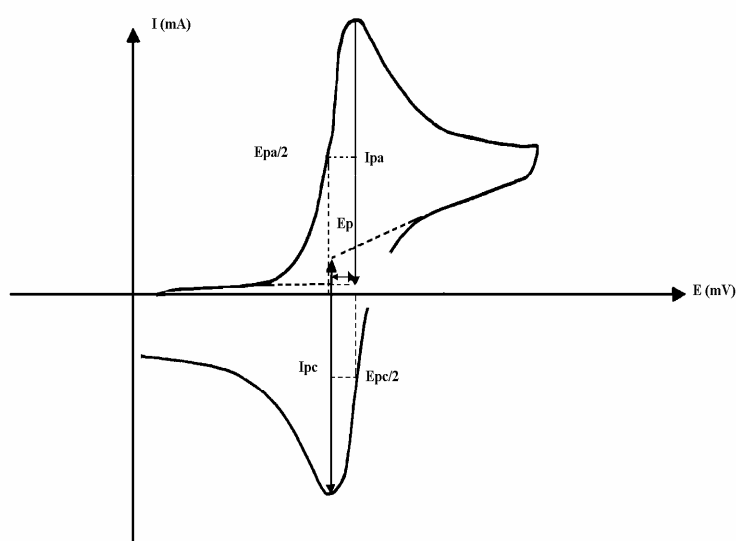


Figure 10. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques [52].

I_{pa} , I_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

ΔE_p : Différences de potentiel entre le E_{pa} et E_{pc}

II.1.1.2.3 Avantage de la voltampérométrie cyclique :

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- méthode non destructive.
- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.

- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes
- Etudes des mécanismes réactionnels.

II.1.1.2.4 Evaluation de la vitesse de corrosion [10].

Pour évaluer la vitesse de corrosion d'un métal, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. On cite à titre d'exemple le suivi de la perte en poids en fonction du temps qui peut être calculée aussi à partir de la loi de Faraday

$$V = dm/dt = MI_a t/nF$$

Où V est la vitesse de corrosion exprimée en g/ s

m la perte de masse (g)

M masse atomique du métal corrodé

n nombre d'électrons échangés

I_a courant anodique de dissolution

Puisque dans les conditions de corrosion. Le courant externe est nul (vitesse de la réaction anodique est égale à la vitesse de réaction cathodique), des techniques électrochimiques plus précises tels que : L'impédancemétrie, la méthode de Stern et le tracé des courbes de polarisation volt ampérométriques i - E sont très utilisées pour l'estimation de la vitesse de corrosion.

Cette dernière technique basée particulièrement sur le tracé des droites de Tafel adaptée aux études de corrosion en milieu suffisamment conducteur où la cinétique du processus électrochimique est contrôlée par le transfert de charges est la plus adaptée.

$$I = I_a \exp(b_a E) + I_c \exp(b_c E) \quad (1)$$

Où b_a et b_c sont des constantes anodique et cathodique de Tafel

I_a et I_c désignent respectivement les courants anodiques et cathodiques à $E=0$ (par rapport à une électrode de référence quelconque).

On signale que par convention I_c et b_c sont négatifs

Le courant global I au potentiel de corrosion E_{corr} étant nul, nous pouvons écrire :

$$I = I_a \exp(b_a E_{\text{corr}}) + I_c \exp(b_c E_{\text{corr}}) = 0 \quad (2)$$

On exprime alors le courant de corrosion I_{corr} , qui reflète la vitesse de corrosion suivant l'expression :

$$I_{\text{corr}} = I_a \exp(b_a E_{\text{corr}}) = I_c \exp(b_c E_{\text{corr}}) \quad (3)$$

A des potentiels suffisamment anodiques, le processus cathodique devient négligeable et l'expression (1) peut être simplifiée :

$$I = I_a \exp(b_a E) \quad (4)$$

La combinaison des expressions (3) et (4) donne :

$$I = I_{\text{corr}} \exp (b_a \eta) \tag{5}$$

Où $\eta = E - E_{\text{corr}}$ (η est appelé surtension de polarisation)

E est le potentiel thermodynamique du métal donné par la loi de Nernst

De même, à des potentiels très cathodiques on a :

$$I = I_{\text{corr}} \exp (b_c \eta) \tag{6}$$

Les tracés $\log I = f(E)$ (droites de Tafel) et l'extrapolation au potentiel de corrosion ($\eta = 0$) nous donne le courant de corrosion I_{corr} comme le montre la figure suivante :

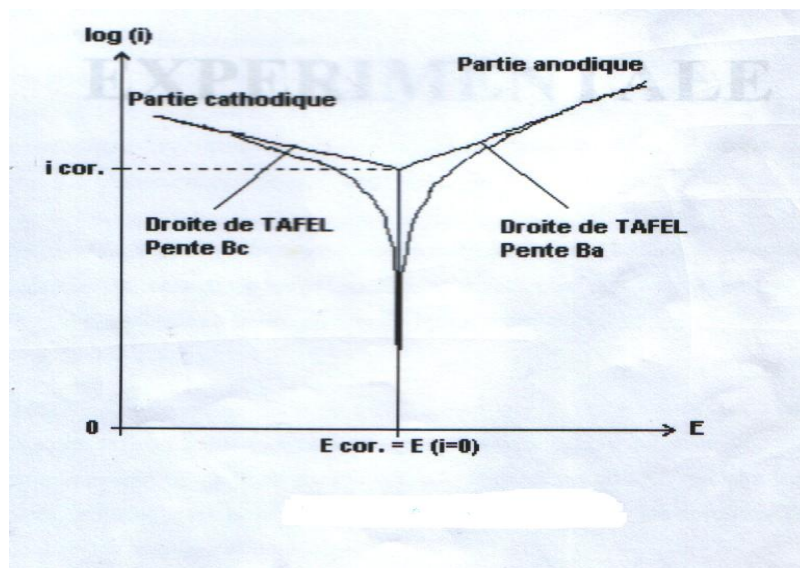


Figure 11. Courbe de Tafel [52].

En présence d'un inhibiteur de corrosion, le courant de corrosion I_{corr} est réduit à des valeurs suffisamment faibles. Le taux d'inhibition de la corrosion est évalué selon :

$$\tau \% = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} * 100 \tag{7}$$

Avec : $\tau(\%)$ désigne le taux d'inhibition

I_{corr} courant de corrosion en absence d'inhibiteur

I'_{corr} courant de corrosion en présence d'inhibiteur

II.1.2 Méthodes d'analyse physico-chimiques :

II.1.2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [53].

C'est la plus révolutionnaire des méthodes spectroscopiques couramment utilisées de nos jours. Son utilisation est bénéfique pour suivre l'évolution des réactions, la détermination des structures ou pour l'étude de l'effet stérique des groupements substitués

Le spectre RMN peut nous indiquer les déplacements chimiques et les constantes de couplage qui sont extrêmement importants de part les renseignements qu'il donnent sur le nombre, la nature et l'environnement des protons dans le squelette de la molécule.

Le principe de cette méthode repose sur le fait que chaque noyau atomique possède une charge, une masse et peut posséder aussi un spin et un moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique. Tous noyau possédant un spin peut être étudié par RMN.

II.1.2.2 Spectroscopie infra rouge IR [54].

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouge dont les longueurs d'onde dépassent $100\text{ }\mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer divers transitions d'énergie de rotation

II.1.2.3 Spectrophotomètre ultraviolet visible UV VIS [55].

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à

L'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrit par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2)$$

L'absorbance : $A = \log(I/I_0) = \epsilon lc$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

l : Longueur de la cuve .

c : Concentration du milieu .

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement .

II.1.2.4 Microscopie électronique à balayage [56].

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e siècle, les appareils MEB les plus conventionnels, c'est-à-dire, équipés de détecteurs d'électrons secondaires permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm et un grossissement (bien que ce facteur soit moins important) qui peut aller jusqu'à 300 000 fois.

B- Conditions opératoires :**II.1 Méthode électrochimique :****II.1.1 Matériau étudié**

L'acier utilisé dans la construction de diamètre $\Phi=6\text{mm}$, symbolisé par F10 selon la nomination du complexe sidérurgique d' EL HADJAR, où la composition chimique autre que le fer est donnée par le tableau ci-dessous :

Tableau. 3 *Composition de l'acier de construction F10*

éléments	C	S	Mn	Si
%	0.1	0.07	0.07	0.15

II.1.2 Solution électrolytique

La solution électrolytique est une solution de composition proche de celle de la phase liquide interstitielle d'un béton âgé de 7jours [24], dont la composition est la suivante :

*Hydroxyde de potassium 39,2 g/l.

*Oxyde de calcium 0,128 g/l.

*Eau distillée.

Des masses de NaCl, Na₂SO₄ et NaNO₃ ont été ajoutées, selon le besoin de l'étude ;

$$1\% \leq C_{\text{NaCl, Na}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3} \leq 10\%$$

Le pH du milieu est 13.5, les essais sont réalisés à température ambiante en présence d'oxygène.

L'inhibiteur synthétisé est utilisé avec des concentrations $10^{-5} \text{ M} \leq C_{\text{inhib}} \leq 10^{-3} \text{ M}$

II.1.3 Montage et éléments de mesures électrochimiques.

la Cellule de mesure, l'électrodes auxiliaire et l' électrode de référence ainsi que le dispositif expérimental utilisé restent le même pour toutes les mesures électrochimiques.

Notre étude est basée essentiellement sur le tracé des courbes de polarisation $E=f(i)$ et les droites de TAFEL. Ce travail à été réalisé à l'aide du dispositif expérimental "voltalab 21" constitué par un potentiostat-galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201, permettant de faire les mesures électrochimiques (figure 12). Un micro-ordinateur type Pentium II, avec une interface adéquate, doté d'un logiciel " Volta Master4" permet les traitements des données, pour

établir les relations entre le potentiel, le courant et temps et déterminer les différents paramètres électrochimiques.

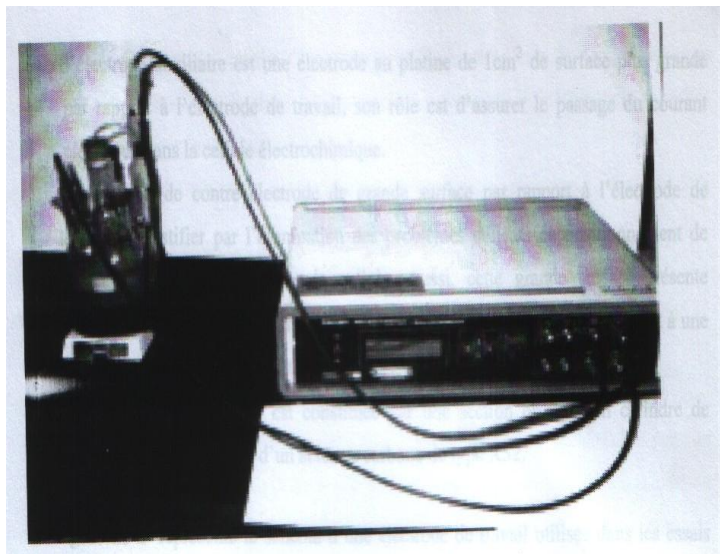


Figure 12. *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques*

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule thermostatée (Taccussel), munie d'un couvercle à cinq rodages permettant de placer en position fixe et réductible nos éléments de travail :

- l'électrode de travail un acier doux F10, de forme cylindrique, la surface active est un disque de diamètre $\Phi = 6\text{mm}$

- l'électrode de référence de type TACUSSEL : une électrode constituée du système Hg/HgO son potentiel rigoureusement constant, est situé à 140mV par rapport à celui de l'électrode normale de l'hydrogène (ENH) .

$$E_{(\text{Hg}/\text{HgO})} = E_{(\text{ENH})} + 140\text{mV}$$

- L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de 1 cm^2 de surface, .Elle assure le passage du courant électrique dans la cellule.

II.1. 4 Préparation de l'électrode de travail

La surface de l'acier siège de l'étude est polie à l'aide de papier abrasif à finesse variante de 800 et 1000 μm . Nous procédons ensuite à un polissage sur feutrine au moyen d'alumine (Al_2O_3). Un traitement chimique à l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 minutes, suivi d'un rinçage abondant à l'eau déminéralisée qui finalise la préparation de la surface. L'électrode présente ainsi l'aspect d'un miroir permettant des résultats reproductibles.

II.1.5 Choix de la vitesse de balayage et conditions de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans le domaine complet de potentiel correspond à (-1000mV jusqu'à +1000mV) par apport à Hg/HgO effectué à une vitesse de 10mV/s.

II.2 Méthodes spectroscopiques :

II.2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les analyses RMN effectuées sont réalisées sur un appareil type BRUCKER 300 MHz, à l'ULP de Strasbourg en France.

II.2.2 Spectroscopie infra rouge IR :

Les travaux en spectroscopie IR sont réalisés à partir d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux type [FT - IR spectrometer, Spectrum 1000], marque PERKIN-ELMER qui compare la transmission de l'échantillon à celle d'une substance de référence généralement Bromure de Potassium KBr.

II.2.3 Spectrophotomètre ultraviolet visible UV VIS :

Pour notre étude, nous avons utilisé un appareil UNICAM UV- visible spectromètre 300. Les échantillons ont été solubilisés dans du méthanol.

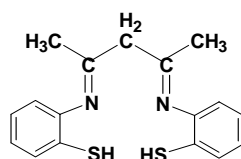
II.2.4 Spectroscopie à balayage électronique (MEB) :

Les micrographies présentées dans cette étude ont été prises sur un appareil au centre universitaire de Jijel.

CHAPITRE (III)

III SYNTHÈSE CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INHIBITEUR ÉTUDIÉ

Le but de ce présent travail est d'examiner l'efficacité inhibitrice d'un composé iminique synthétisé au niveau du laboratoire nommé : Bis- 2,4- (2-iminobenzenethiol) pentane et symbolisé par : Inhib (1), vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 (6mm), dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature / béton).



Inhib (1) : Bis- 2,4- (2-iminobenzenethiol) pentane

La synthèse et la caractérisation de ce produit sont réalisées avec la collaboration du professeur A. OURARI du laboratoire d'électrochimie moléculaire et d'ingénierie de la catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de l'université de Sétif.

III.1 Synthèse chimique du composé organique

III.1.1 Produits chimiques utilisés

L'ensemble des propriétés des produits chimiques utilisés dans la synthèse de ce composé est résumé dans le tableau 4

Tableau 4. *Propriétés des produits chimiques utilisés dans la synthèse*

éléments	2-aminobenzenethiol $H_2NC_6H_4SH$	2,4-pentanedione $CH_3COCH_2COCH_3$	éthylalcohol CH_3OH
Pureté %	99	99	99.8
Qualité	Fluka	Prolabo	Prolabo

III.1.2 Mode opératoire

III.1.2.1 Préparation du composé (Inhib. (1)) :

Le mode de synthèse chimique de ce ligand est réalisé dans un ballon de 50ml, avec agitation et au reflux sous azote selon la méthode décrite par Schiff [57].

* 1mmole de 2,4-pentanedione est dissoute dans 5ml d'éthanol.

* 2mmoles de 2-aminobenzenethiol sont dissoutes aussi dans 5ml d'éthanol.

* On ajoute goutte à goutte la solution rouge de 2-aminobenzenethiol à la solution de 2,4-pentanedione.

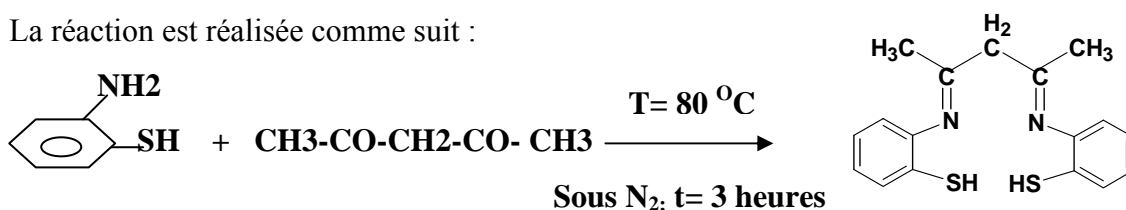
* Le mélange est agité sous atmosphère inerte d'azote et sous reflux à 80 °C.

• Après 3 heures de reflux, une analyse par Chromatographie sur couche mince (C.C.M) est réalisée pour s'assurer de la fin de la réaction.

* Après évaporation en utilisant un rota vapeur on laisse sécher le produit.

* Ensuite le produit est lavé trois fois avec l'éther éthylique. Une substance poudreuse avec l'existence de quelques aiguilles cristallines est obtenue.

La réaction est réalisée comme suit :



Le rendement chimique de cette réaction est de 79.61% comme l'indique le tableau (5)

Tableau (5): Rendement de la réaction de synthèse du produit étudié

Nature du produit	Masse théorique $m_{th}(g)$	Masse expérimentale $m_{exp}(g)$	R_{dt} %
Produit synth. Inhib(1)	0.314	0.25	79.61

III.1.3 Caractérisation de Inhib (1) :

Après purification de ce composé, par recristallisation dans un solvant de méthanol puis dans un liquide non solubilisant (Etheréthylique), nous avons tenté de le caractériser par les méthodes spectroscopiques classiques.

III.1.3.1 La chromatographie sur couche mince :

La pureté du Inhib (1) a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques en gel de silice, l'éluant est le mélange dichloromethane/éthanol avec un rapport de 9.5/0.5 (v/v). Une tache nette de Inhib (1) est observée avec un rapport frontal de 0.37

III.1.3.2 Caractérisation par la résonance magnétique nucléaire :

Le spectre obtenu après l'analyse RMN H, effectuée dans le solvant $CDCl_3$ déteuré.(figure13), confirme la présence des groupements suivants :

$$\delta=2.02\text{ppm (CH}_3\text{)} ; 2.98\text{ppm (CH}_2\text{)} ; 7.17\text{ppm (phenyl)} ; 12.02\text{ (SH) ppm .}$$

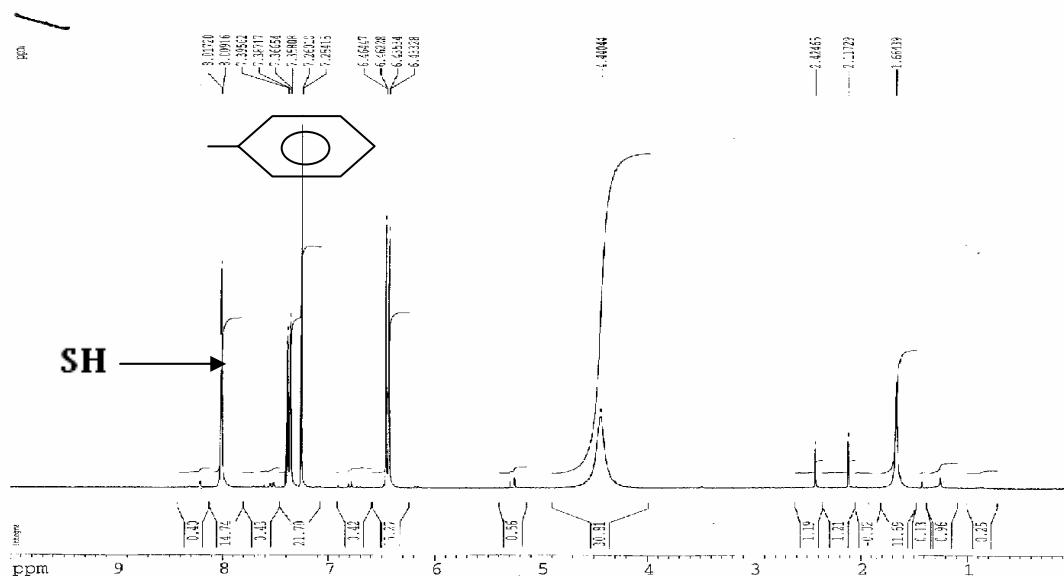


Figure 13. Spectre RMN¹H de l'inhib.(1) dans le chloroforme deutéré (CDCl₃), (Bruker Avance300)

III.1.3.3 Analyse par spectroscopie uv visible :

L'étude pour spectrophotomètre UV-VIS d'une solution d'inhib (1) dissous dans du méthanol a permis le tracé du spectre présenté dans la figure (14). La bande d'absorption observée à 336 nm est caractéristique de Inhib (1).

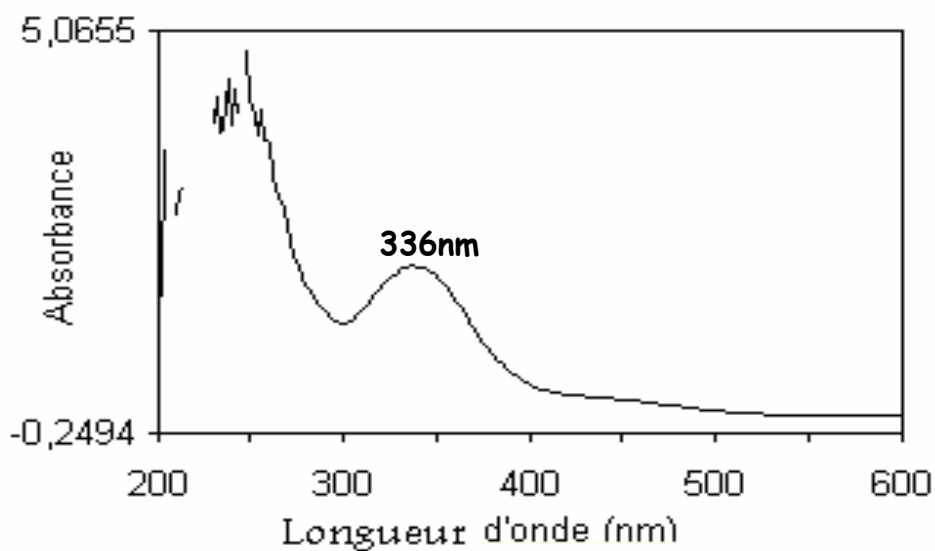


Figure 14. spectre UV vis de inhib.(1) dans le méthanol (l=1cm)

III.1.3.4 Analyse par la spectroscopie infrarouge IR :

L'identification de la structure de Inhib (1) a été également réalisée par la spectroscopie IR.

Le spectre enregistré est présenté en (figure15)

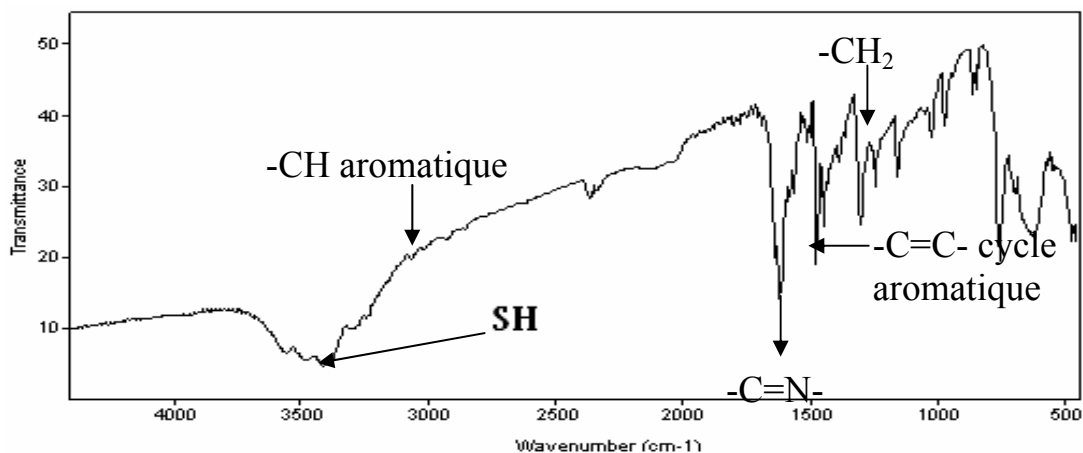



Figure 15. spectre IR de l'inhib.(1) sous forme de pastille dans KBr

Les principales bandes d'adsorption caractéristiques sont :

- * (C=N) à 3300 Cm^{-1}
- * (C-H) (aromatique) 3050 Cm^{-1} ,
- * (C=C) (du cycle aromatique) 1476 Cm^{-1} ,
- * (SH) 2614 Cm^{-1}
- * (CH₂) 1442 Cm^{-1} ,
- *  1509 Cm^{-1}

L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse spectroscopique, nous a permis de caractériser ce produit et de confirmer la présence des différents groupements fonctionnels.

III.2 Résultats de la microanalyse :

Les valeurs déterminées des pourcentages en C, H, N, très proches des valeurs calculées résumées dans le tableau6 confirment sans ambiguïté la structure proposée du Bis-2,4-(2-iminobenzenethiol) pentane Inhib(1).

Tableau 6. Résultats de l'analyse élémentaire

Référence du produit	C%			H%			N%		
	expérimentale		théorique	expérimentale		théorique	expérimentale		théorique
	1	2		1	2		1	2	
inhib (1)	63.53	63.62	64.87	5.407	5.612	5.72	6.729	6.828	8.90

CHAPITRE (IV)

IV ETUDE DE L'INHIBITION DE L'ACIER DE CONSTRUCTION DANS UN MILIEU SIMULANT L'INTERSTICE (ACIER/ BETON) PAR LE COMPOSE ORGANIQUE SYNTHETISE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique à pH = 13.5 en absence et en présence de chlorures, sulfates et nitrates

IV.1.1 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique exempt d'ions agressifs

L'étude du comportement électrochimique de l'acier F10 (6mm), en absence des ions agressifs dans un milieu simulant l'interface (armature/béton) est réalisée par voltampérométrie cyclique. Les courbes ont été tracées dans un domaine de potentiel allant de -1000mV/Hg/HgO à 0 mV/Hg/HgO. Les mesures ont été prises pour différents temps d'immersion allant de t=0 à 30jours (figure16). Le tracé des courbes de Tafel (figure17) nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques à savoir, la vitesse de corrosion $i_{corr}(\mu A/Cm^2)$, potentiel de corrosion $e_{corr}(mV)$, résistance de polarisation $R_p (K\Omega.Cm^2)$ et le taux de corrosion $\tau(\mu m/an)$, déterminés par logiciel Voltmaster 4. Le tau de corrosion donnée suivant la relation1, a permis l'évaluation et la détermination du taux de corrosion du métal en fonction du temps d'immersion dans la solution électrolytique, Tableau7.

$$\tau_{corr} = \frac{i_{corr} (A/ cm^2). M(g) .3270}{d(g/cm^3).n} \quad (1)$$

Avec : * 3270 : 0,01. [1 an (seconde)/ 1F]

1 Faraday =96500 coulombs

* n : valence

* d : la densité

* M : la masse atomique

* i_{corr} : densité de courant trouvée

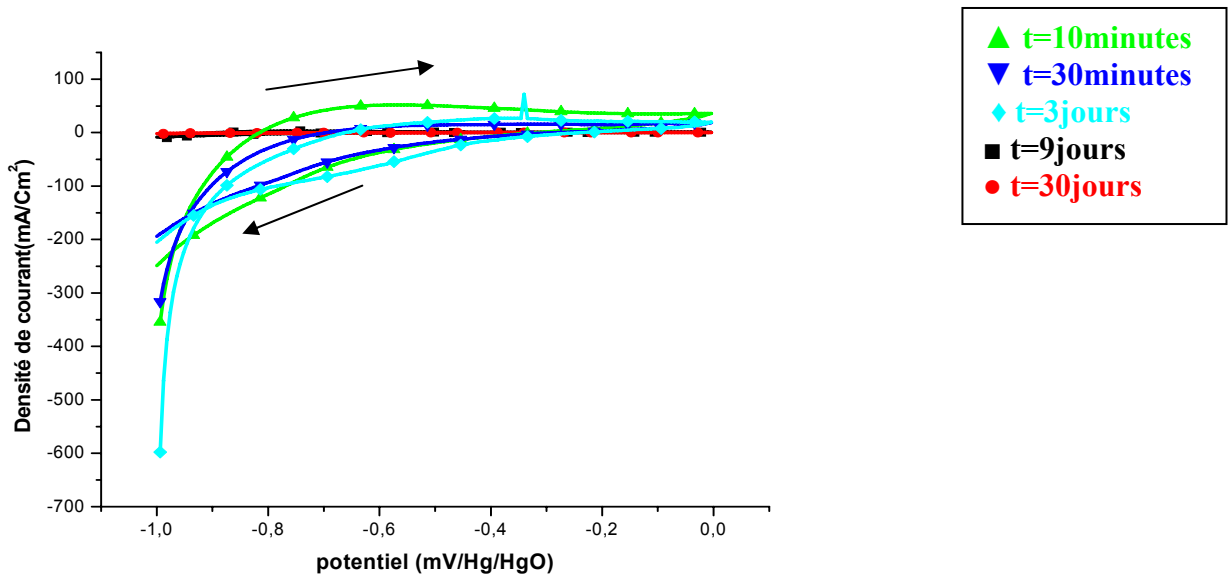


Figure 16. Courbes courant- tension obtenues pour les différents temps d’immersion dans la solution électrolytique exempt d’ions agressifs, $-1 \leq E \leq 0$ V/Hg/HgO

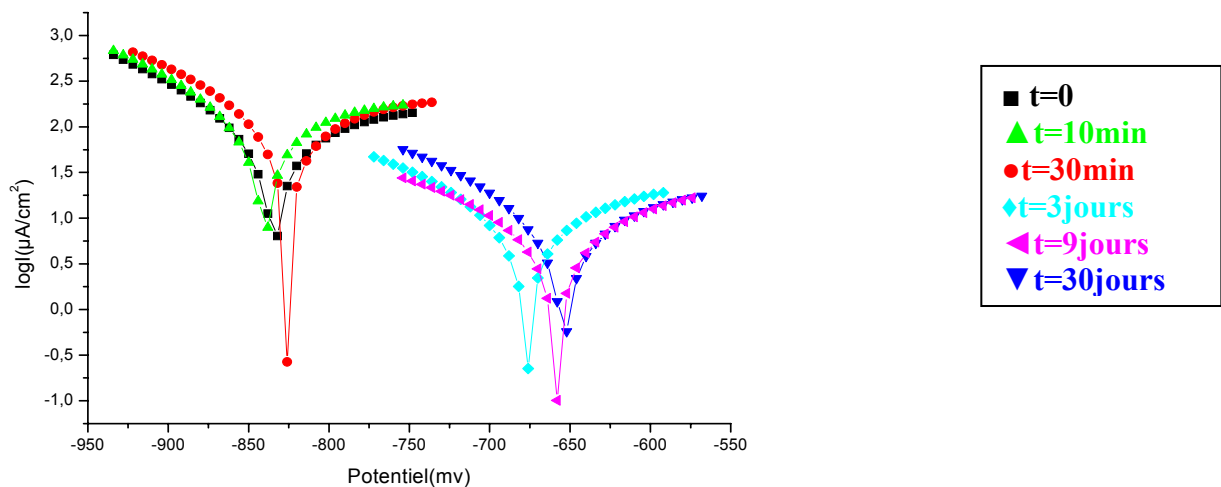


Figure 17. Courbes de Tafel, obtenues pour les différents temps d’immersions en solution

électrolytique, exempt d'ions agressifs

Tableau 7. *Effet du temps d'immersion de l'acier F10 sur le taux de corrosion en absence d'ions agressifs.*

Temps d'immersion	Le taux de corrosion $\mu\text{m}/\text{an}$
10 minutes	714.9
30minutes	213.1
3jours	201.1
9 jours	183.7
30 jours	121.9

Nous constatons que l'acier présente un seul pic d'oxydation dans ce milieu, $E_a = -0.520 \text{ V/Hg/HgO}$ suivi d'une large zone de passivité. L'intensité de ce pic décroît pour des temps d'immersion supérieur à 10min. Le potentiel de corrosion est très fortement déplacé vers des valeurs plus positives au fur et à mesure que le temps d'immersion croit. Notons également la décroissance de la vitesse de corrosion.

Ces remarques permettent de conclure que le milieu étant très basique et exempt d'ions agressifs, des hydroxydes de fer peut se former et passiver ainsi la surface du métal, si le temps de contact de ce dernier avec le milieu environnant est élevé et exempt d'espèces corrosives.

IV.1.2 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique chlorurée :

Les figures 18 et 19 illustrent, les courbes de polarisation i - E et les droites de Tafel correspondantes obtenues pour l'acier de construction F10 dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton ($\text{pH}=13.5$) avec l'addition de différentes concentrations massiques d'ions chlorures ($x=0$ à $10\% \text{ Cl}^-$). On observe qu'au fur et à mesure que la concentration massique de chlorures augmente la vitesse de corrosion augmente avec un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. On conclue que l'acier immergé dans cette solution d'étude chlorurée se corrode plus pour une concentration massique en $\text{Cl}^- \geq 3\%$. Une piquuration de cet acier dans ces conditions est bien illustrée. Donc à ce seuil de concentration, il y a une modification de la morphologie de la surface de l'acier. Ce résultat est confirmé par les micrographies obtenues par microscopie à balayage électronique MEB suite à une analyse de surface (figure20 et 21)

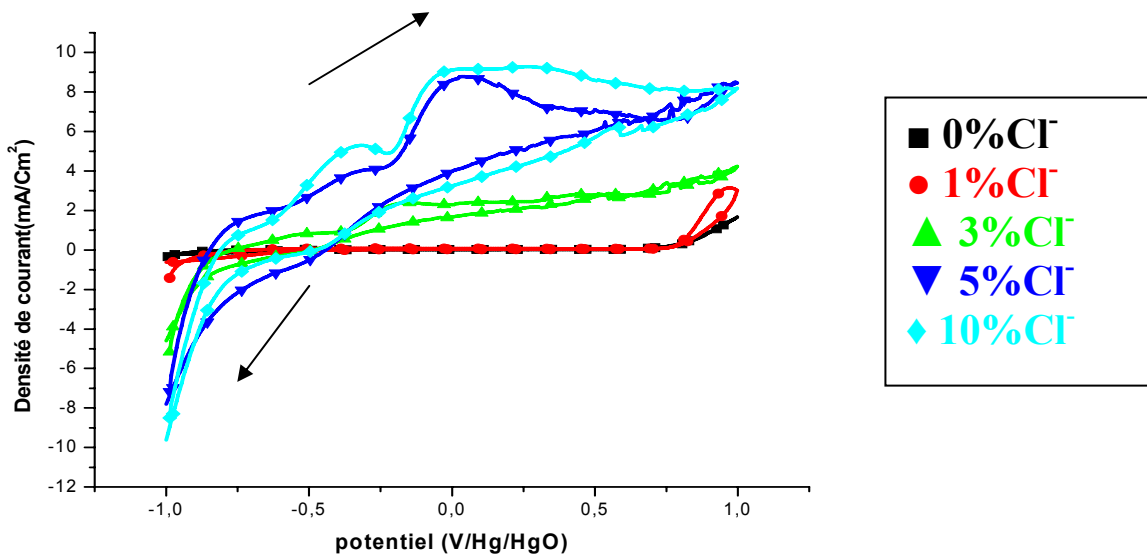


Figure 18. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, pH=13.5, contenant différentes concentrations d'ion chlorure, à t=9jours.

$$-1V \leq E \leq + 1V/Hg/HgO$$

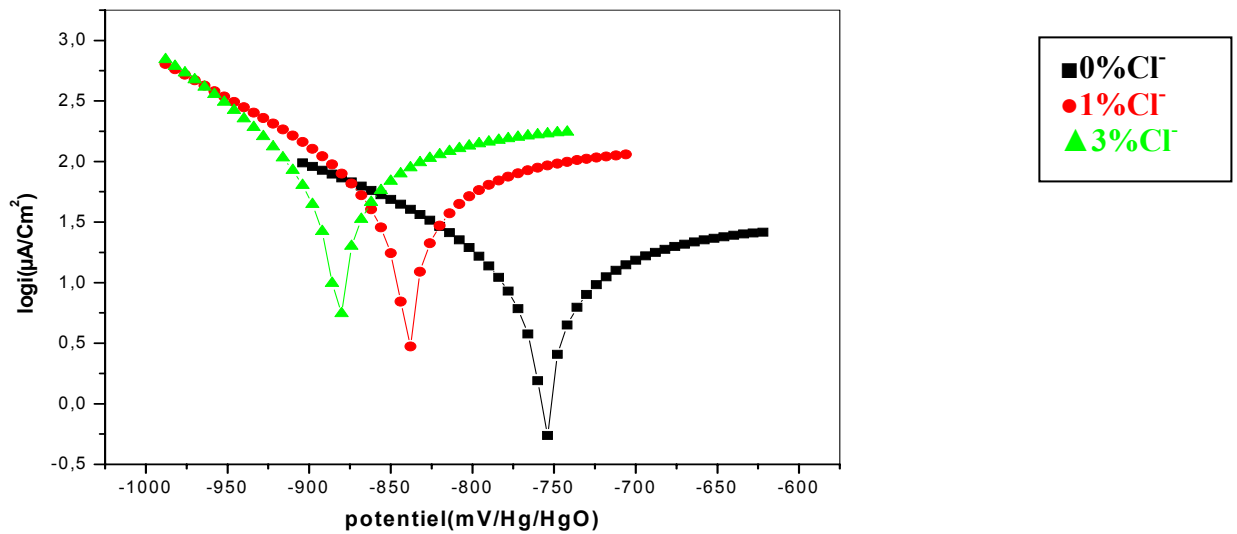


Figure 19. Courbes de Tafel pour les différentes concentrations en Cl⁻ à temps d'immersion t=9jours

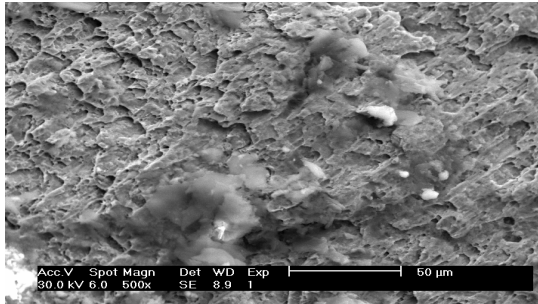


Figure 20-a

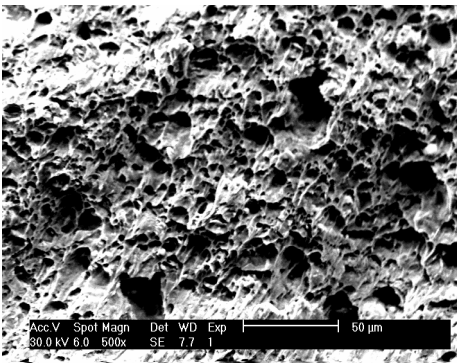


Figure 20-b

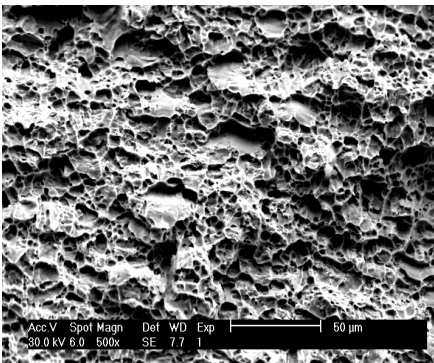


Figure 20-c

Figure 20. *micrographies de l'acier F10:*

(a) en absence de chlorures immergé dans le milieu d'étude à t=3jours pH=13.5

(b) en présence de 1% de chlorures immergé dans le milieu d'étude à t=3jours pH=13.5

(c) en présence de 3% chlorures immergé dans le milieu d'étude à t=3jours pH=13.5

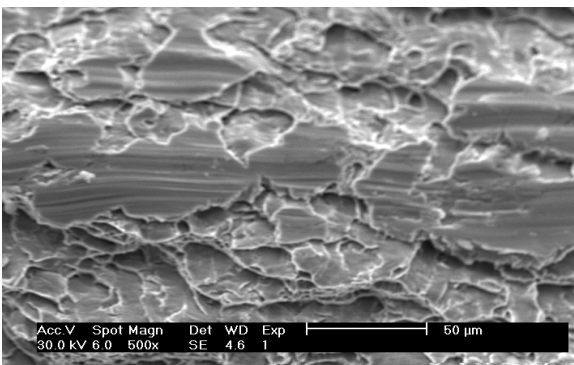


Figure 21-a

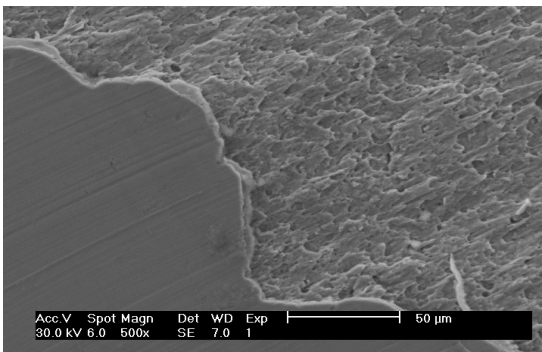


Figure 21-b

Figure 21. *Micrographies de l'acier F10 :*

(a en présence de 1% de chlorures immergé dans le milieu d'étude à t=9jours pH=13.5

(b) en présence de 3% chlorures immergé dans le milieu d'étude à t=9jours pH=13.5

A titre d'exemple nous présentons l'évolution du taux de corrosion en fonction de la concentration des ions chlorures pour différents temps d'immersion (figure22).

L'effet des chlorures est accentué pour des temps d'immersion supérieurs à 3jours.

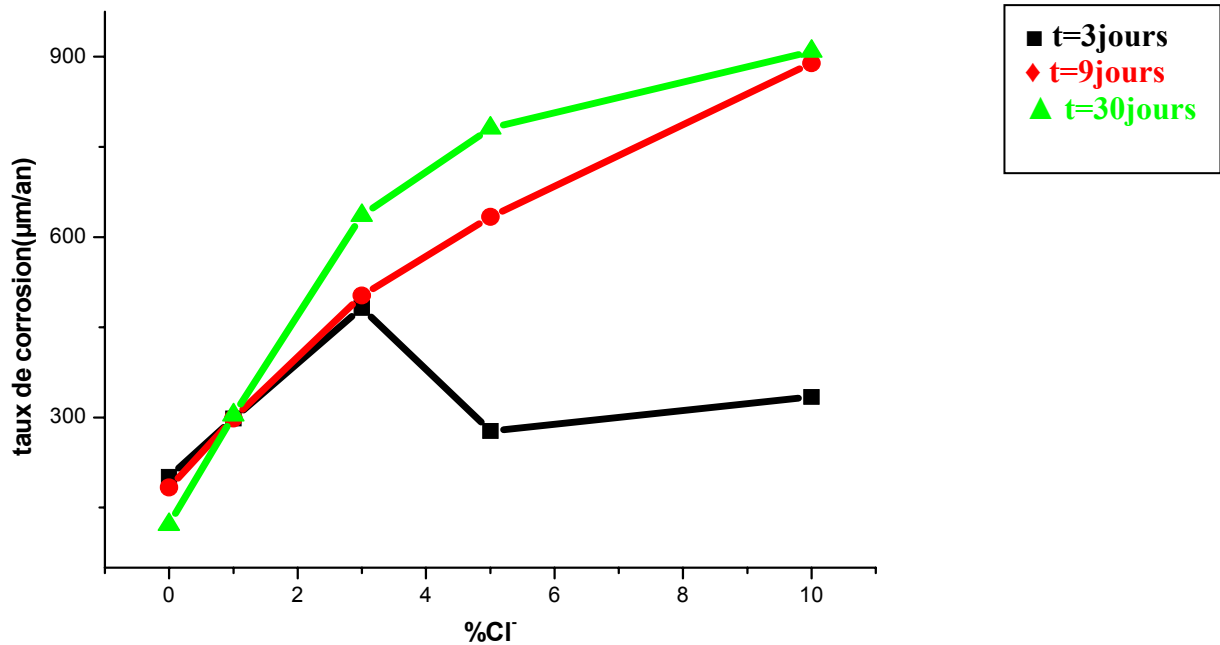
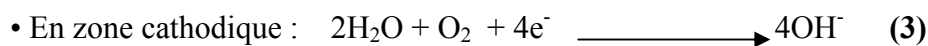
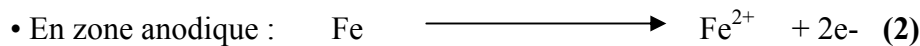


Figure 22. Variation du taux de corrosion de l'acier en présence des différentes concentrations en NaCl à $3j \leq t_{\text{immersion}} \leq 30j$

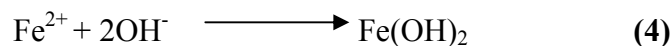
Sur la base de ces résultats, on peut expliquer les phénomènes de dissolution de cet acier par ce qui suit:

En absence de chlorures la corrosion des armatures comporte schématiquement deux étapes, lors d'un premier stade, se déroulent simultanément deux réactions :



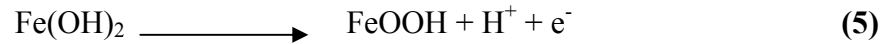
la réaction (2) n'est possible que si la teneur en oxygène est assez élevée dans l'eau interstitielle.

Lors de la deuxième étape du processus de corrosion, l'ion métallique (Fe^{2+}) dissout réagit avec les hydroxydes pour former un précipité qui recouvre l'acier suivant la réaction :



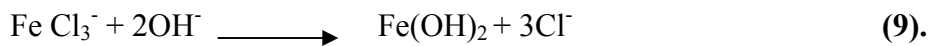
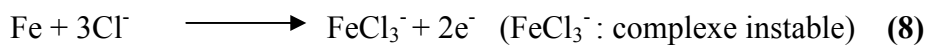
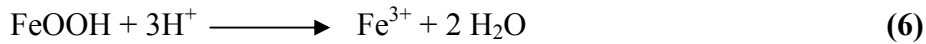
Dans un béton sain, c'est à dire si le $\text{pH} > 11$, et en absence totale de chlorures, on a formation

de FeOOH couche protectrice suivant la réaction :

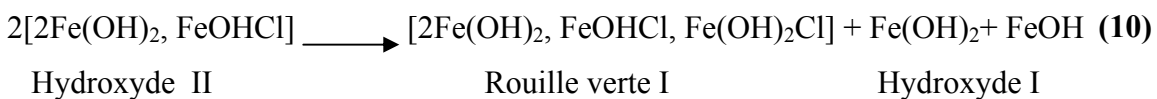


Le produit de recouvrement de l'acier par cette couche est assez étanche (figure20-a) sur la surface métallique. Ainsi il est utile de dire que l'alcalinité du béton protège l'acier, chose confirmée par nos résultats : bonne passivité observée (figure1).

En présence des chlorures, le produit de recouvrement ne devient plus étanche, et l'acier se corrode suivant l'enchaînement des réactions suivantes :



Pour des faibles teneurs en chlorures, le produit initial qui se forme Fe(OH)₂ à partir de la solution (Fe²⁺, Cl⁻, OH⁻) ne se transforme pas en lépidocrocite (γ-[8FeOOH,FeCl])[33]. Lorsque la teneur en chlorure est assez élevée, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte I (2Fe (OH)₂, FeOHCl, Fe(OH)₂Cl) , qui se transforme en lépidocrocite qui elle-même contient du chlore selon la réaction ci- dessous. Chose visuellement observée sur nos échantillons polarisés dans des solutions contenant une concentration en chlorure supérieur ou égale à 3%. L'augmentation du courant d'oxydation est intimement liée à l'augmentation de la concentration des chlorures dans la solution .



Ces résultats sont confirmés par l'analyse de surface par microscope à balayage électronique (MEB).En effet, sur les micrographies (figure20 et 21) on constate que les deux surfaces du métal étudié sont différentes si on est en absence ou en présence de chlorures.

IV.1.3 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique en présence de sulfates

SO₄²⁻:

Nous avons essayé de voir l'effet des ions sulfates sur la corrosion de l'acier étudié. Pour cela nous avons suivi l'évolution du pic de dissolution de l'électrode plongée dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton en absence et en présence de différentes concentrations en sulfates de sodium.

Les courbes de polarisation obtenues (figure23 et 24) et le tableau 8 montrent qu'au

fur et à mesure que la concentration en SO_4^{2-} augmente le courant de corrosion augmente pour des temps d'immersion allant de 3 à 30 jours. Notons aussi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

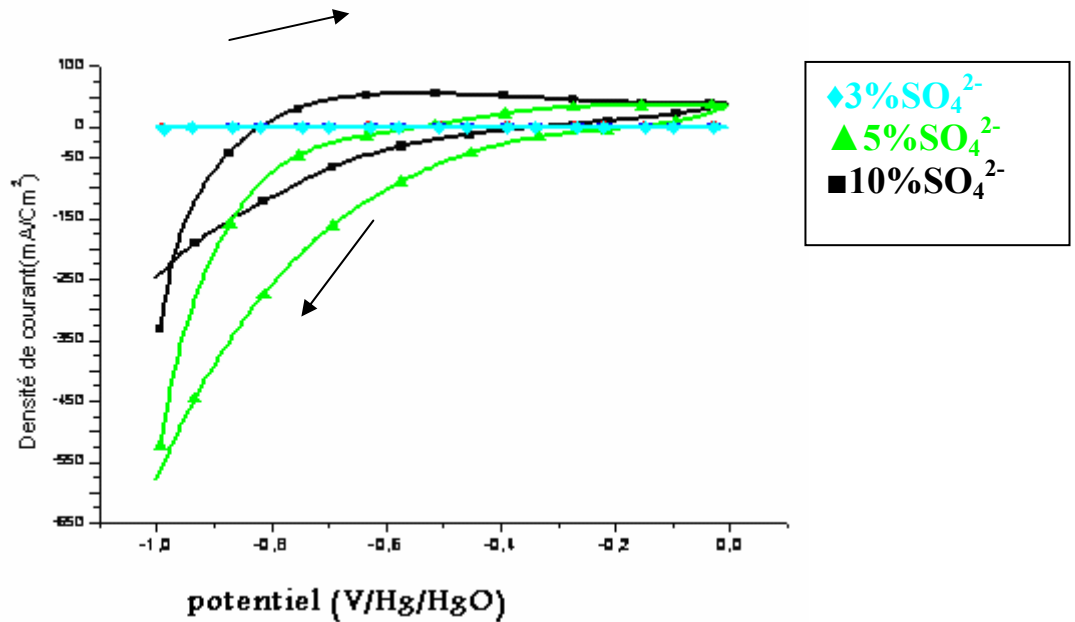


Figure 23. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, pH=13.5, contenant différentes concentrations d'ions sulfates, à t=3jours.

$$-1V \leq E \leq 0 \text{ V/Hg/HgO}$$

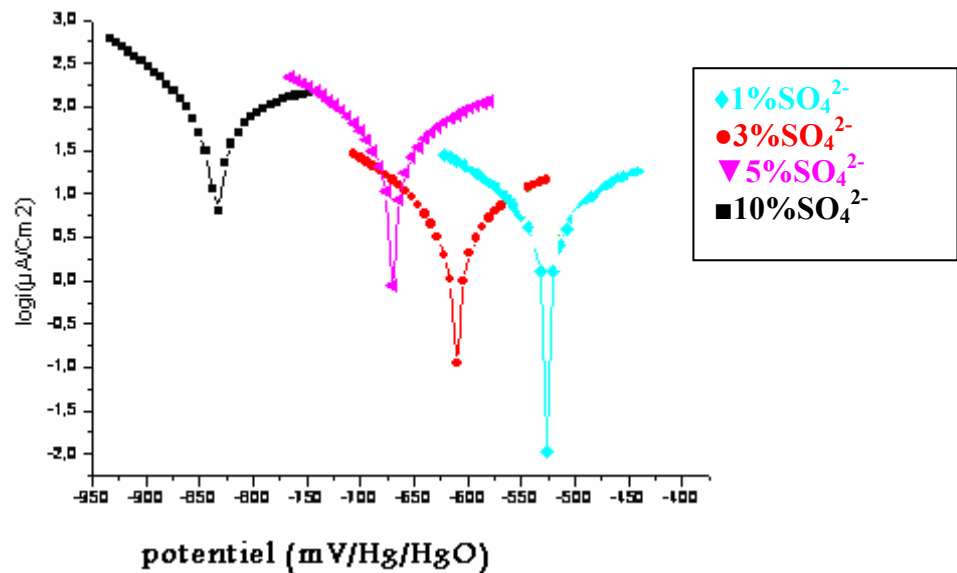


Figure 24. Courbes de Tafel pour les différentes concentrations en SO_4^{2-} à temps d'immersion t = 3jours

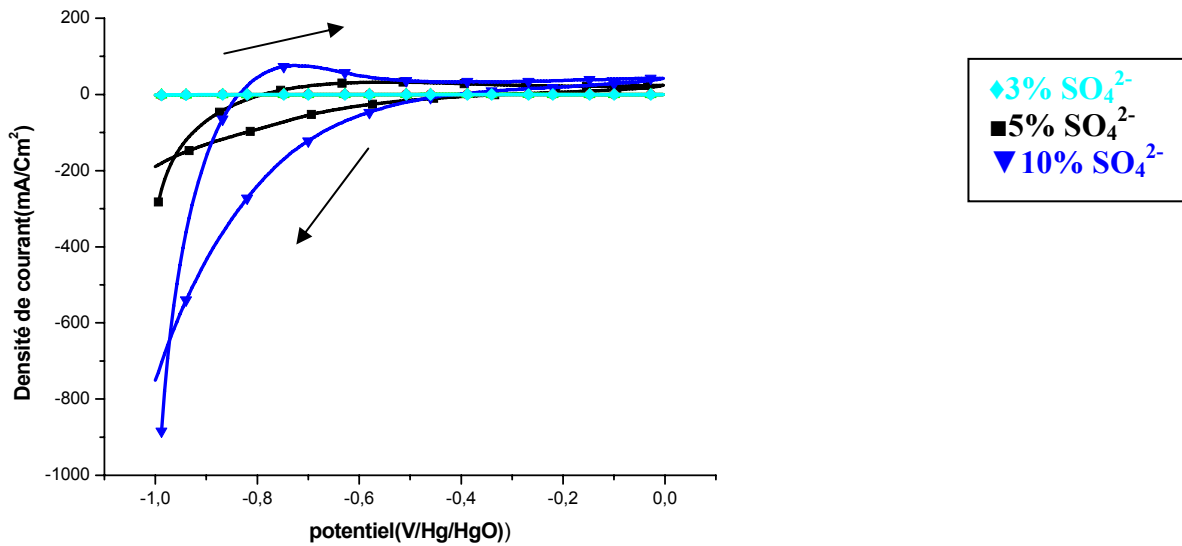


Figure 25. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, pH=13.5, contenant différentes concentrations d'ions sulfates, à t=9jours.

$$-1V \leq E \leq 0V/Hg/HgO$$

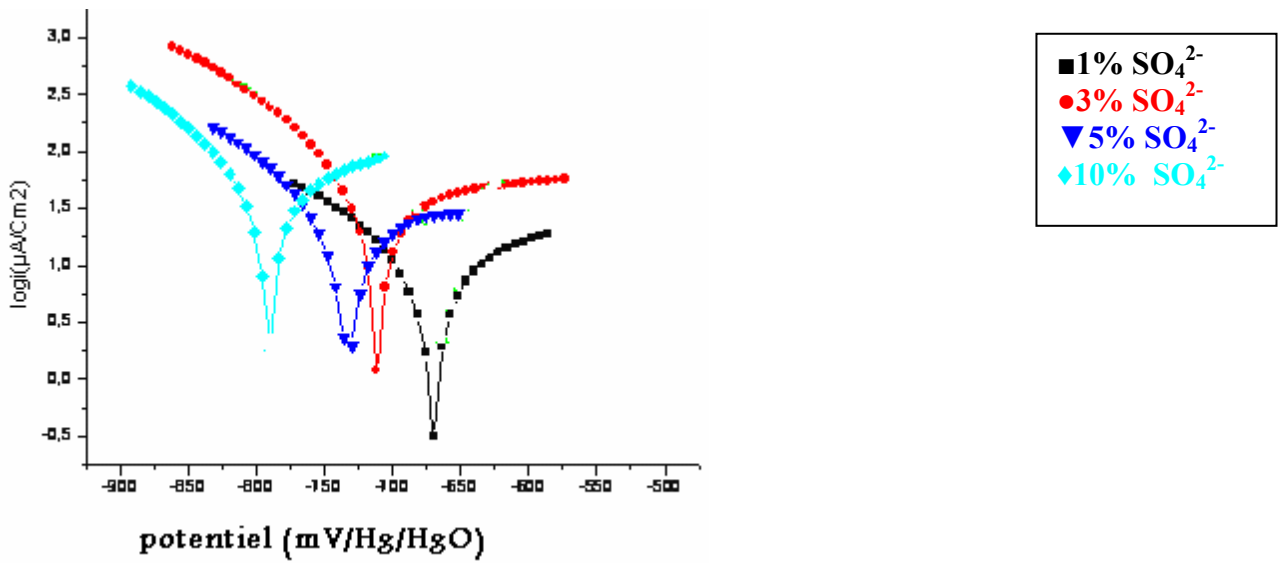


Figure 26. Courbes de Tafel pour les différentes concentrations en SO₄²⁻ à temps d'immersion t =9jours

En fonction du temps d'immersion et pour une concentration bien déterminée, la vitesse de corrosion croit et les potentiels de corrosion se déplacent plus négativement (figure27). Ce qui montre une accélération de la corrosion de cet acier au fur et à mesure qu'il est en contact du milieu agressif. Les sulfates accentuent alors la corrosion et diminuent ou empêchent la passivation.

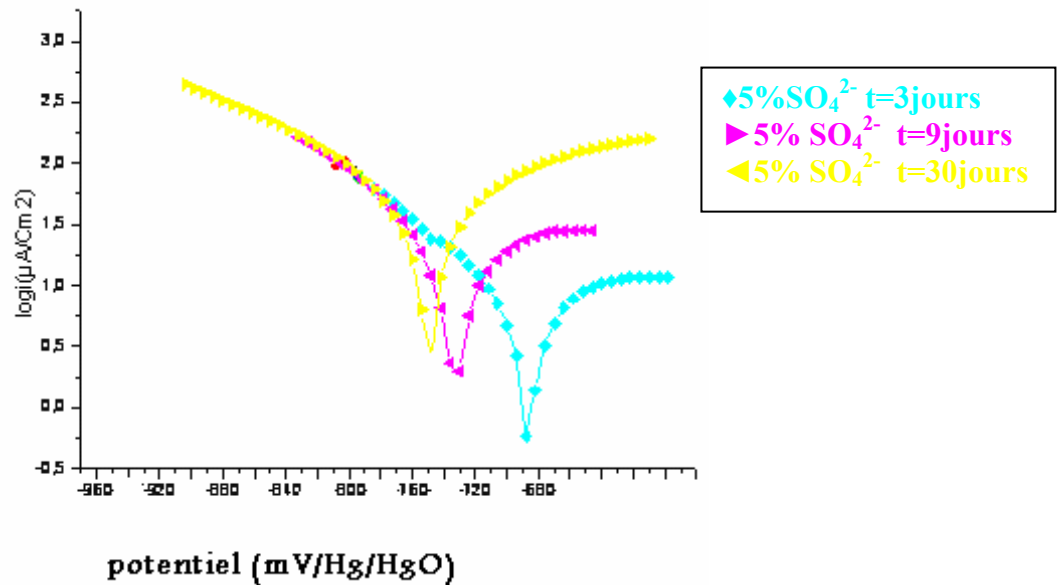


Figure 27. Courbes de Tafel pour 5% en SO_4^{2-} à différents temps d'immersions

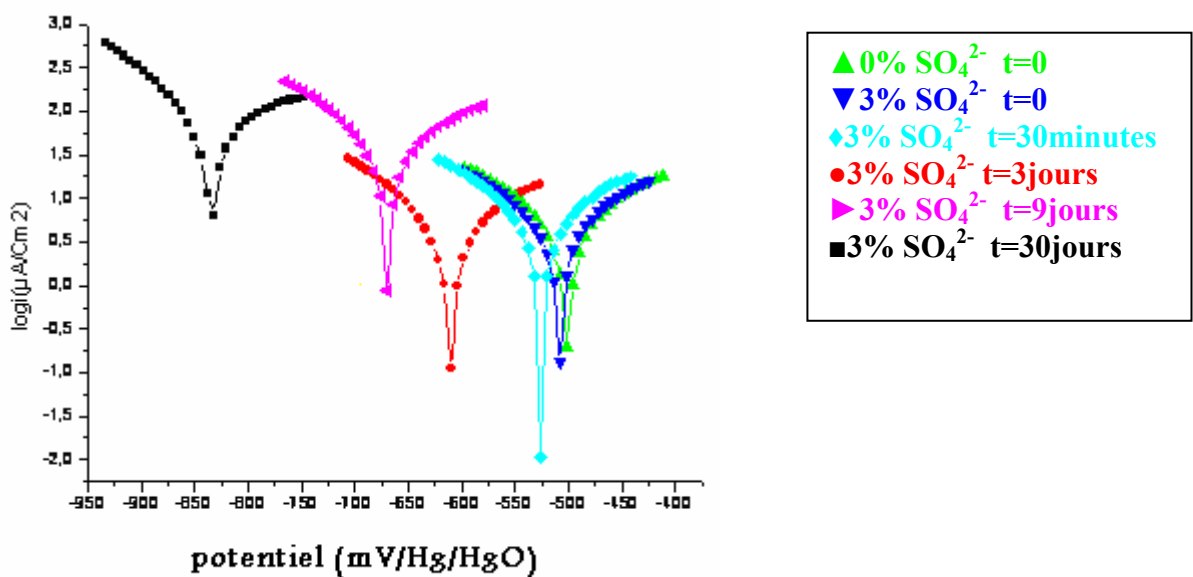


Figure 28. Courbes de Tafel pour 3% en SO_4^{2-} à différents temps d'immersions

A titre d'exemple nous présentons l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la concentration des ions sulfates pour différents temps d'immersion (figure29). La résistance de polarisation est plus élevée pour un temps faible et une concentration en sulfates réduite. Elle s'affaiblit en augmentant la teneur en sulfates et plus la durée d'immersion est longue.

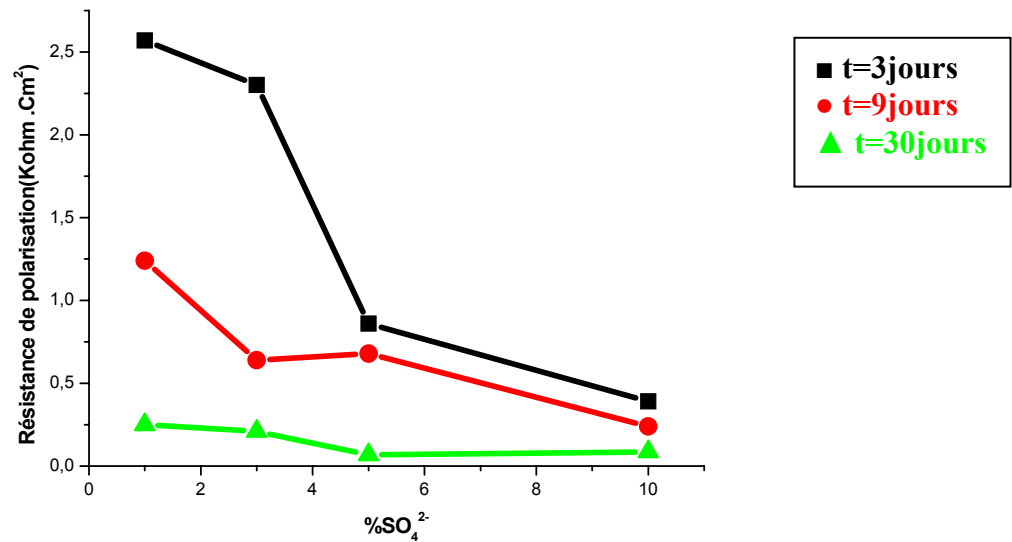


Figure 29. Variation de la résistance de polarisation $R_p(K\Omega.Cm^2)$ de l'acier en présence des différentes concentrations en Na_2SO_4 à $3j \leq t_{immersion} \leq 30j$

Ces résultats sont en accord avec une agressivité des ions sulfates quelque soit le temps d'immersion. Cette action croit avec le temps d'immersion particulièrement au delà de 3% en sulfates (tableau9) vis-à-vis de l'acier F10 présent en milieu basique $pH=13,5$.

Tableau 9. Effet du temps d'immersion sur les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier F10 en présence de différentes concentrations en sulfates

[SO ₄ ²⁻] (%)	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
	e _{corr} (mV)	i _{corr} μA/Cm ²	Taux de corrosion (μm/an)	e _{corr} (mV)	i _{corr} μA/Cm ²	Taux de corrosion (μm/an)	e _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
1%	-622	5.4	125.5	-672	40.62	375.1	-789	324.3	179.2
3%	-610	10.73	63.22	-825	70.33	82.27	-825	520.8	60.91
5%	-675	80	88	-850	77.8	91	-850	96	127
10%	-830	83.67	97.86	-880	144.37	108.8	-880	561.4	171.4

Dans ces conditions on constate que le processus de corrosion ne suit pas le même chemin que dans le cas des chlorures. En effet, la passivité est maintenue après la première étape de dissolution quoi que le courant de passivité n'est pas négligeable et aucun autre pic de dissolution n'est observée comparé aux chlorures qui provoquent la piquration de ce type d'acier (figure 30).

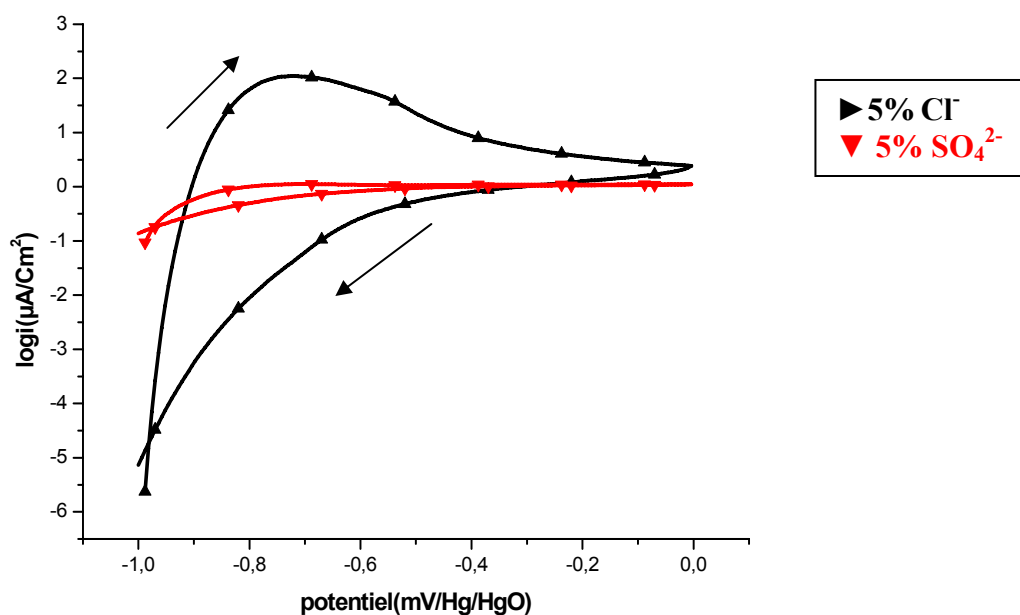


Figure 30. Superposition du cyclovoltamogramme de 5%Cl⁻ avec 5%SO₄²⁻ à t=9 jours.

IV.1.4 Comportement de l'acier F10 dans la solution électrolytique en présence de nitrates

NO_3^- :

De la même manière que précédemment; nous avons examiné l'effet des ions nitrates NO_3^- sur le comportement à la corrosion de l'acier F10 dans le milieu d'étude. La figure (31) et le (tableau 10) illustrent les résultats obtenus. On montre que la présence de 3% et plus en nitrates dans le milieu d'étude et l'augmentation du temps d'immersion font croître la vitesse de dissolution de cet acier et basculer les potentiels d'oxydation vers des valeurs plus négatives (figure32). Ce qui met en évidence l'agressivité des nitrates vis-à-vis de l'acier F10 présent en milieu basique $\text{pH}=13.5$.

Pour des temps d'immersion, inférieurs à 30jours l'influence des nitrates n'est pas uniforme.

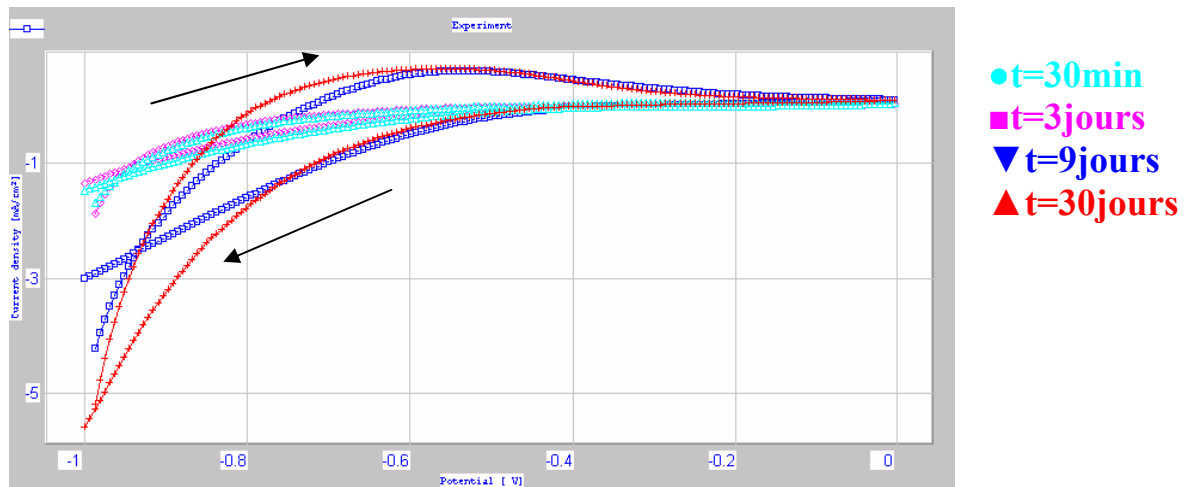


Figure 31. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, $\text{pH}=13.5$, contenant $3\%\text{NO}_3^-$, à différents temps d'immersions $-1\text{V} \leq E \leq 0\text{V}/\text{Hg}/\text{HgO}$

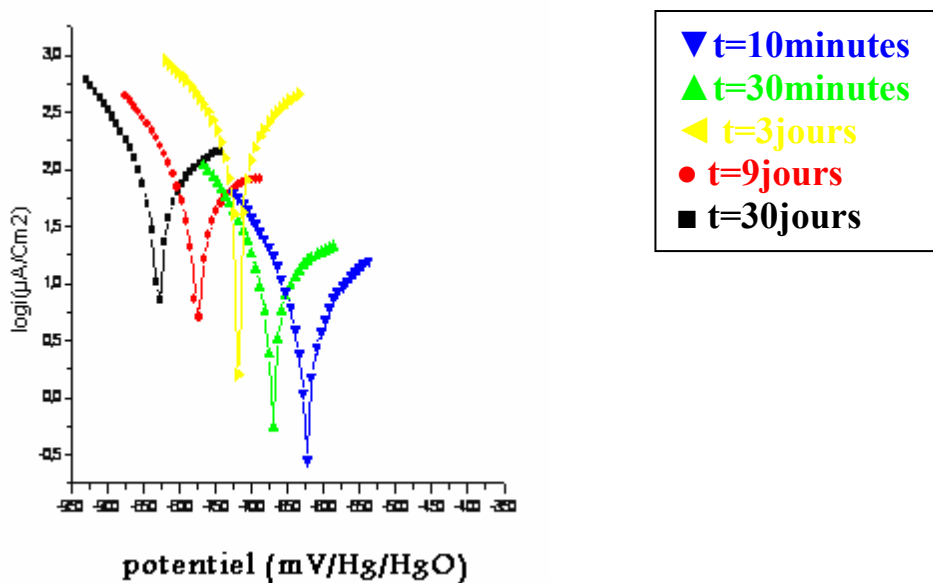


Figure 32. Courbes de Tafel pour 3% en NO₃⁻ à différents temps d'immersion

Tableau 10. Effet du temps d'immersion de l'acier F10 sur les paramètres électrochimiques en présences de différentes concentrations en nitrates.

	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
[NO ₃ ⁻] (%)	e _{corr} (mV)	i _{corr} μA/Cm ²	Taux de corrosion (μm/an)	e _{corr} (mV)	i _{corr} μA/Cm ²	Taux de corrosion (μm/an)	e _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
1%	-813	336	393	-743	138	213	-759	101	103
3%	-725	30	51	-775	44	48	-825	112	131
5%	-737	127	61	-790	284	218	-663	350	409
10%	-775	21	55	-590	41	198	-650	360	422

Sur la figure33 nous présentons l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la concentration des ions nitrates pour différents temps d'immersion. Nous constatons que l'aptitude à la corrosion de cet acier est supérieure pour des temps d'immersion élevés. Il y'a certainement une modification de la morphologie de la surface de l'acier. Ce résultat est confirmé par les

micrographies obtenues par MEB suite à une analyse de surface (figure34)

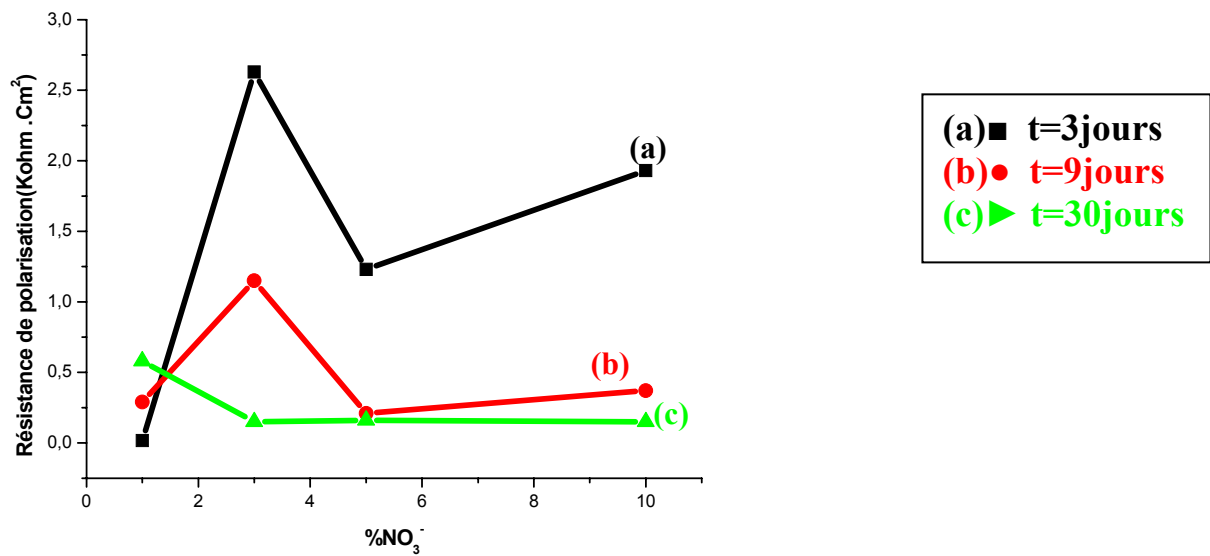


Figure 33. Variation de la résistance de polarisation($K\Omega.Cm^2$) de l'acier en présence des différentes concentrations en $NaNO_3$ à $3j \leq t_{immersion} \leq 30j$

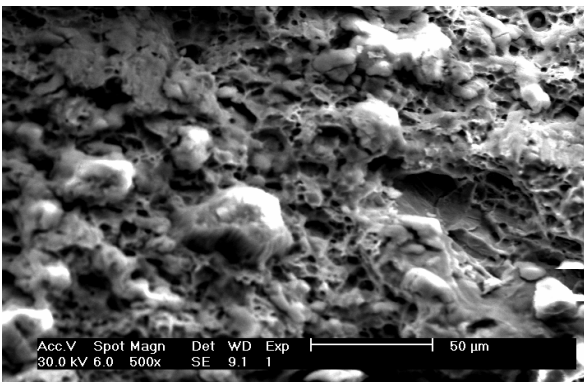


Figure 34-a

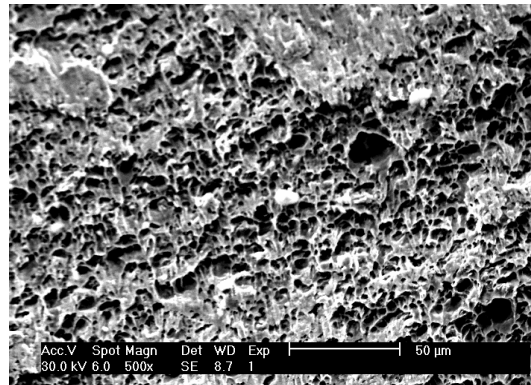


Figure 34-b

Figure 34. Micrographies de l'acier F10:
 (a) en présence de 1% de nitrates immergé dans le milieu d'étude à $t=3j$ $pH=13..5$
 (b) en présence de 3% de nitrates immergé dans le milieu d'étude à $t=3j$ $pH=13..5$

L'aspect granulométrique des deux états de surface est différent et bien loin d'être celui du matériau de base présenté en figure 20-a. Les produits de corrosion formés sont de natures dissemblables.

IV.2 Etude comparative sur l'action agressive des trois ions étudiés :

En comparant les résultats obtenus pour ces trois ions agressifs étudiés, tableau (11), nous montrons que le taux de corrosion augmente quelque soit la concentration de ces ions avec l'augmentation du temps d'immersion.

Tableau (11). Evolution du taux de corrosion en fonction de la concentration en ions agressifs

concentration (%)	t=3jours			t=9jours		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
3	252	63	25	503	82	51
5	429	88	48	617	91	74

En fonction du temps d'immersion le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives quelque soit la concentration de ces ions (tableau.12.).

Tableau (12). Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en ions agressifs

concentration (%)	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
3	-745	-610	-725	-756	-711	-775	-852	-825	-825
5	-752	-675	-737	-760	-735	-790	-869	-850	-663
10	-847	-830	-775	-801	-785	-590	-893	-880	-650

L'ensemble des résultats permet de conclure que l'action des chlorures est supérieure à celle des sulfates que celle des nitrates.

$$\tau_{\text{corr}}^{\text{Cl}^-} > \tau_{\text{corr}}^{\text{SO}_4^{2-}} > \tau_{\text{corr}}^{\text{NO}_3^-}$$

La piquuration n'est observée que dans le cas des chlorures.

IV.3 Comportement de l'acier F10 en présence d'inhibiteur de corrosion

Après l'étude de la corrosion de l'acier F10 dans l'eau interstitielle du béton en absence et en présence des trois ions agressifs à pH=13.5, nous avons examiné l'effet inhibiteur du composé organique (**Bis- 2,4- (2-iminothiophénol) pentane**) inhib. (1) vis-à-vis de la corrosion de cet acier en présence des trois ions cités ci-dessous.

a) Etude de l'action inhibitrice de inhib. (1) en absence d'ions agressifs :

Les figure (35 et 36) ainsi que le tableau (13) montrent que l'ajout de inhib (1) à faible concentration de l'ordre de 10^{-4} M, déplace le potentiel de corrosion (e_{corr}) vers des valeurs très positives, diminue la vitesse de corrosion (i_{corr}) et augmente la résistance de polarisation (R_p). Selon les paramètres électrochimiques présentés au tableau (12), nous constatons qu'un taux d'inhibition important est déterminé pour toutes les concentrations et on note un maximum pour $C_{inhib(1)}=10^{-4}$ M.

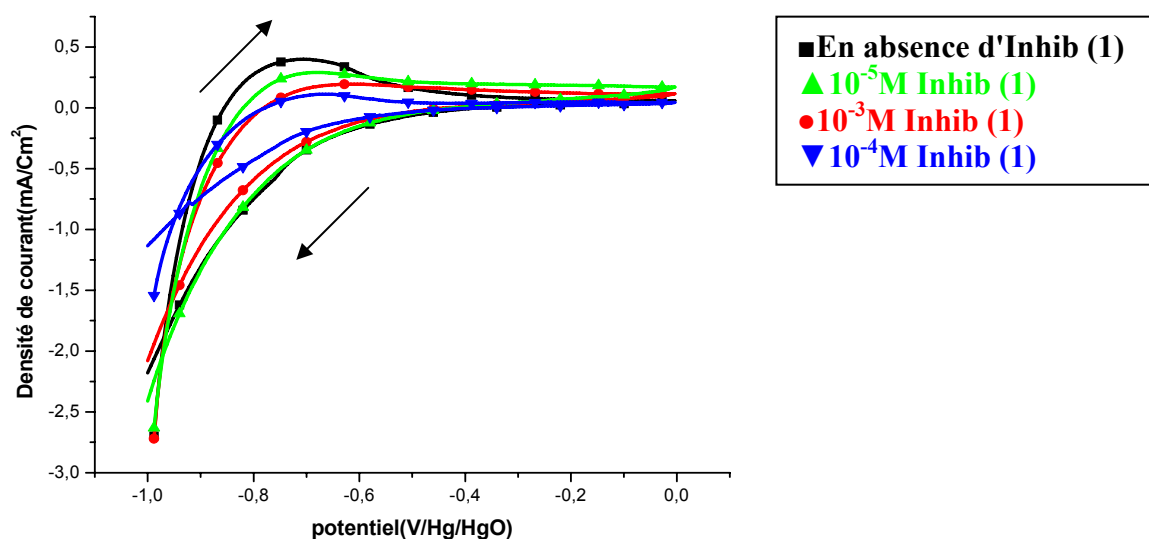


Figure 35. Courbes courant- tension obtenues pour les différents concentrations de inhib (1) dans la solution électrolytique en absence des Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- à $t=0$
 $-1 \leq E \leq 0$ V/Hg/HgO

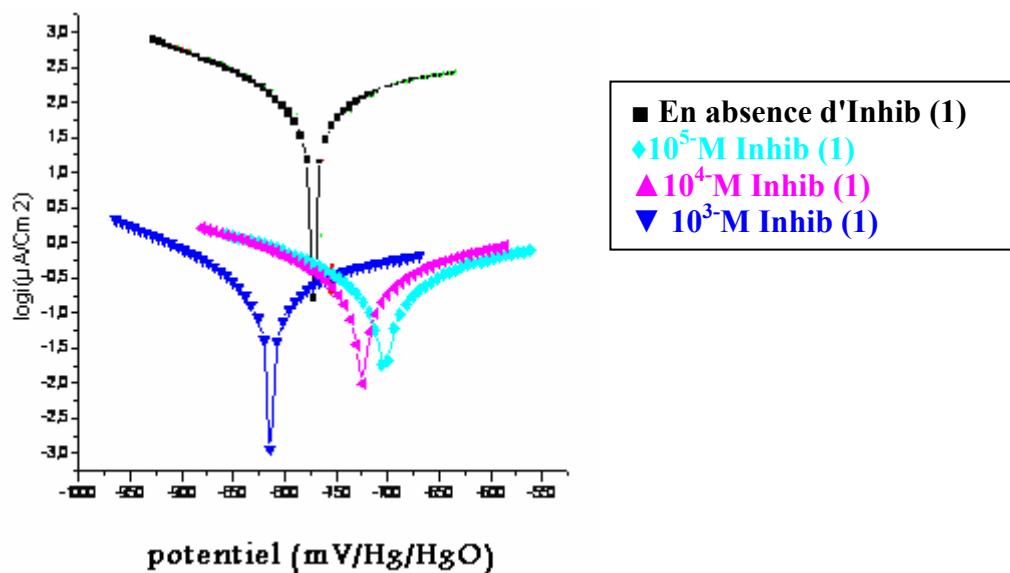


Figure 36. Courbes de Tafel obtenues pour les différentes concentrations de inhib(1) dans la solution électrolytique en absence des trois ions à $t=0$.

$$-1 \leq E \leq 0 \text{ V/Hg/HgO}$$

Tableau (13). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de Inhib (1) et en absence des trois ions agressifs à $t=0$.

[Inhib1] (M)	e_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	τ_{Corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	τ_{inhib} (%)
10^{-5}	-775	75	0.27	74	62
10^{-4}	-673	61.12	0.51	43.5	85.98
10^{-3}	-800	107	0.38	95.5	70.3

b) Etude de l'action inhibitrice de Inhib (1) en présence d'ions agressifs

α) Pouvoir inhibiteur de Inhib (1) en présence de chlorures

• Influence du temps d'immersion :

Nous avons essayé de voir l'effet du pouvoir inhibiteur de inhib (1) en présence de 3% de NaCl et 10^{-4} M en inhib (1) pour différents temps d'immersion allant de $t=3$ jours à 30 jours. Les courbes de polarisation obtenues (figure 38) et le tableau (14) montrent qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion se basculent vers des valeurs plus positives. Ce qui montre que ce composé freine au maximum la corrosion de l'acier F10 en milieu basique chloruré pour une concentration optimale de 10^{-4} M quel que soit le temps d'immersion.

Tableau (14). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de 3% de NaCl + 10^{-4} M en inhib(1) à différents temps d'immersion

$C_{inhib(1)}$	$t=3$ jours			$t=9$ jours			$t=30$ jours		
	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $(\mu A/Cm^2)$	τ_{inhib} (%)
10^{-4}	-800	105	33	-775	97	55	-755	35	98.5

Le taux de recouvrement de la surface de l'acier par Inhib (1) à 10^{-4} M croît pour des séjours d'immersion élevés. D'après ces résultats on peut conclure qu'en présence de 3% Cl⁻ le recouvrement est presque total après 30 jours d'immersion.

Sur le tableau (15) récapitulatif, le même résultat est obtenu pour $C_{Inhib(1)} = 10^{-3}$ M mais le taux d'inhibition toujours important est moindre.

Tableau (15).Taux d'inhibition en fonction des chlorures et du temps d'immersion :

$\tau_{Inhib} (1)$	$C_{Inhib} (1)$ (M)	Evolution avec temps d'immersion	Evolution avec %Cl
86	10^{-3}	<i>croit toujours</i>	<i>décroit</i>
98.5	10^{-4}		

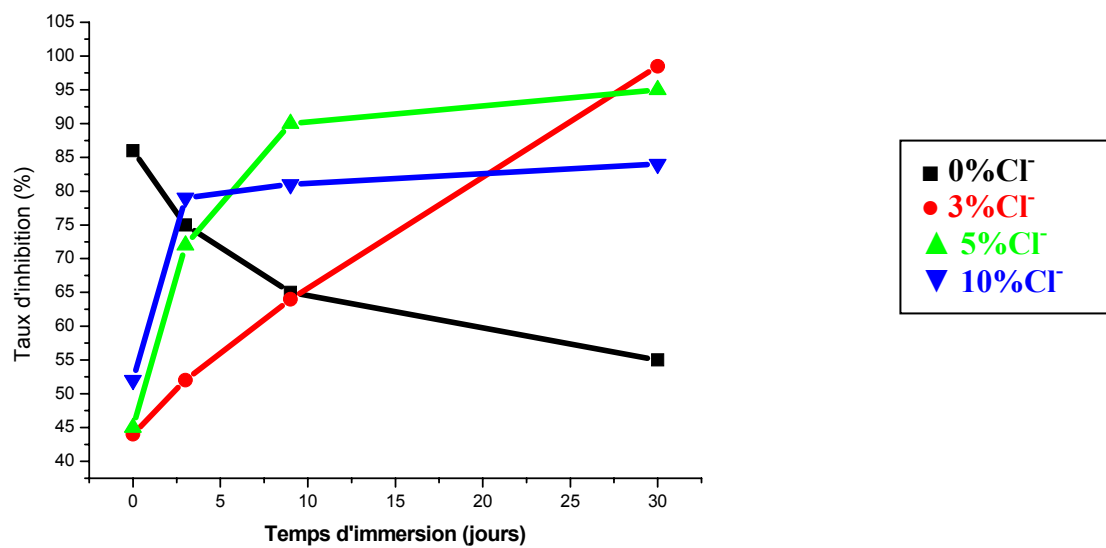


Figure 37. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 10^{-4} M d'inhib (1)

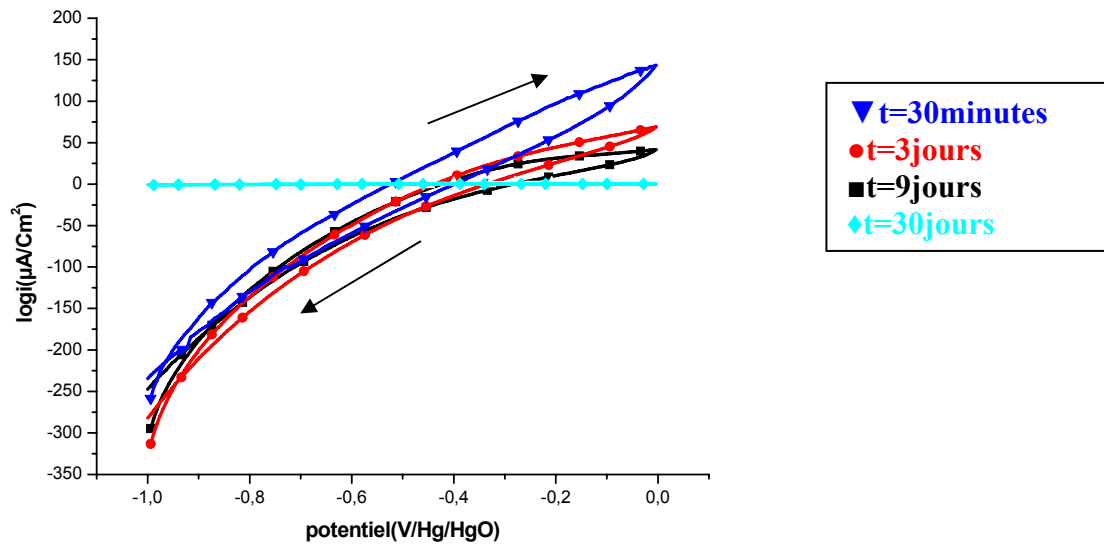


Figure 38. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, $pH=13.5$, contenant $3\%NaCl+10^{-4}M$ en inhib(1), à différents temps d'immersions $-1000mV \leq E \leq 0 mV/Hg/HgO$

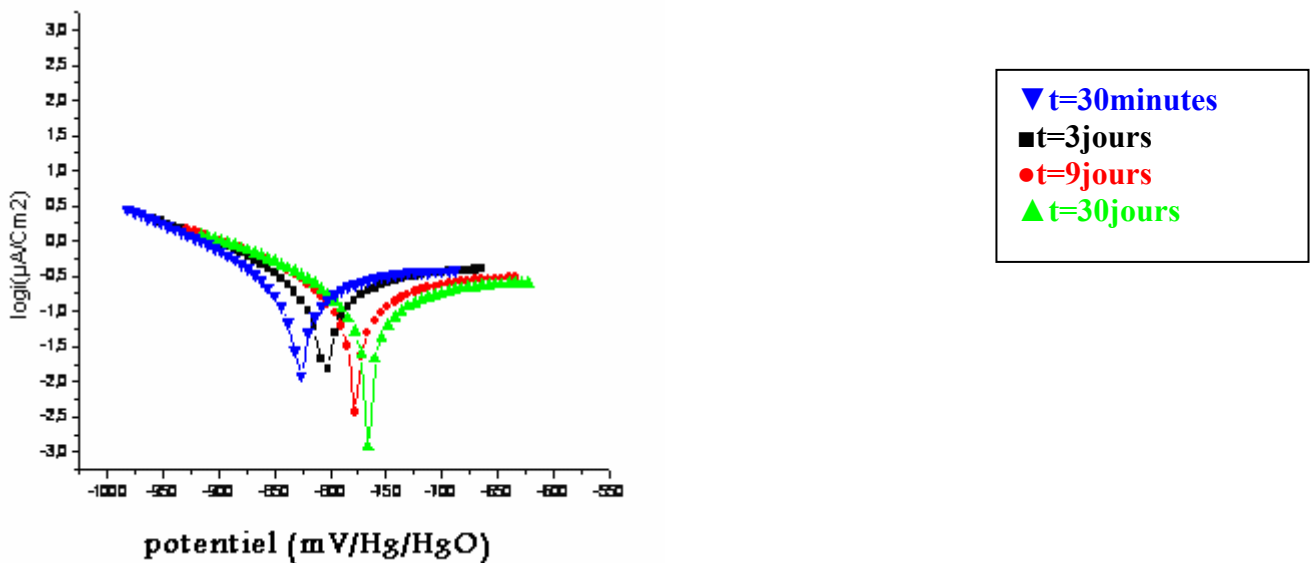


Figure 39. Courbes de Tafel pour $3\%NaCl+10^{-4}M$ en inhib (1) à différents temps d'immersion

• **Influence de la concentration de inhib (1) :**

Les cyclovoltamogrammes correspondants à la corrosion de l'acier F10 en présence de 3% en NaCl et/ou différentes concentrations en Inhib (1) sont représentés en figure (40). Les paramètres électrochimiques sont donnés au tableau (16). Nous constatons que pour un temps d'immersion

constant, l'intensité du pic de dissolution décroît et le potentiel de corrosion devient plus noble pour $10^{-5}M < C_{inhib(1)} < 10^{-3}M$.

Le taux d'inhibition passe par un maximum à la concentration optimale de $10^{-4} M$ en Inhibiteur.

Tableau (16). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% de chlorures à $t=30$ jours.

[Inhib1] (M)	e_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Rp ($K\Omega.cm^2$)	τ_{Corr} ($\mu m/an$)	$\tau_{inhib(1)}$ (%)
10^{-5}	-930	72	0.29	87.61	53
10^{-4}	-755	35	0.95	55	98.5
10^{-3}	-840	52	0.28	209.3	86

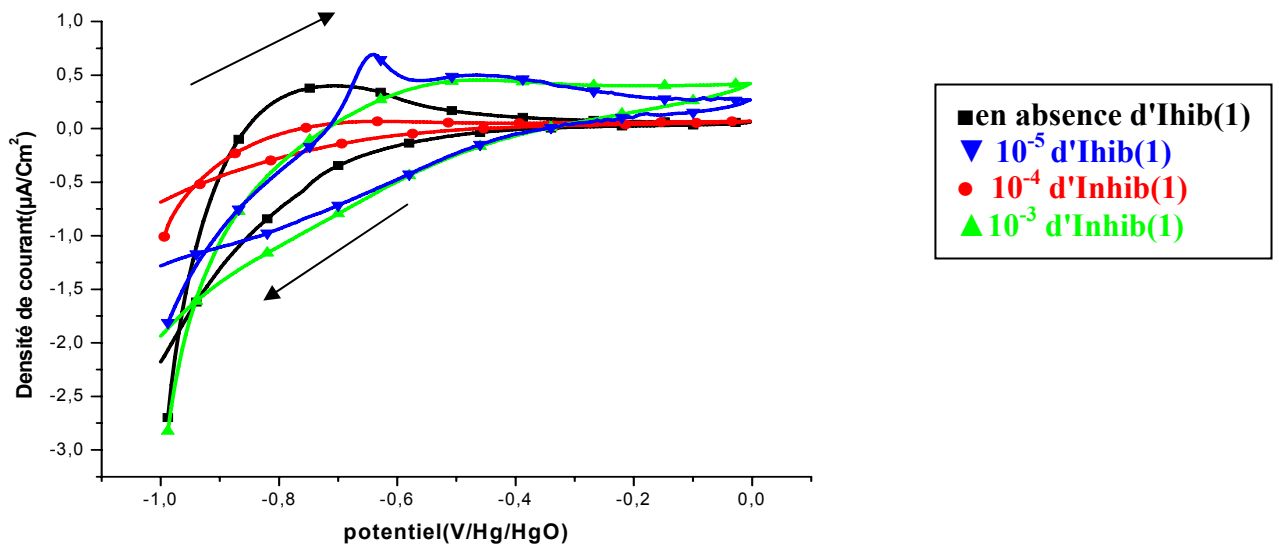


Figure 40. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, $pH=13.5$, présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% de chlorures à $t=30$ jours. $-1000mV \leq E \leq 0 mV/Hg/HgO$

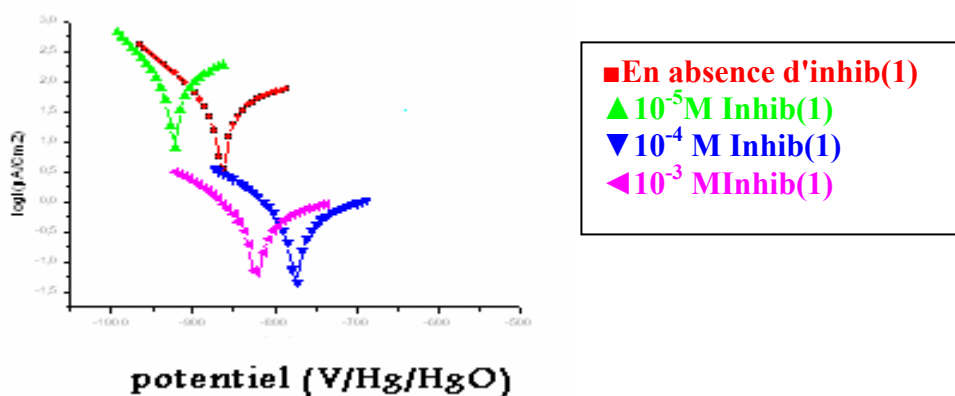


Figure 41. Courbes de Tafel pour 3%NaCl et différentes concentrations en Inhib (1) à temps d'immersion =30jours

● **Influence des chlorures sur le pouvoir inhibiteur de inhib (1) :**

Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de chlorures et pour différents temps d'immersion sont représentés au tableau (17). On observe qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion se basculent vers des valeurs plus positives quelque soit la concentration de Cl⁻ pour les deux concentrations 10⁻⁴ M et 10⁻³ M en inhib(1).Ce qui est inverse en absence de chlorures .

Tableau (17). Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de chlorures et pour différents temps d'immersion.

Concentration de Cl ⁻	0% Cl ⁻						3% Cl ⁻					
	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³	
Inhib(1) temps	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)
t=0	75	62	61.12	85.98	107	70.3	10	88	177	44	170	20
t=3 jours	13.58	66	10.44	75	15.87	55	185	55	105	52	107	63
t=9 jours	52	56	47	65	78	35	87	83	97	64	49	73
t=30 jours	59	45	40	55	89	27	72	53	35	98.5	52	86

Concentration de Cl ⁻	0% Cl ⁻						3% Cl ⁻					
	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³	
Inhib(1) temps	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)
t=0	75	62	61.12	85.98	107	70.3	10	88	177	44	170	20
t=3 jours	13.58	66	10.44	75	15.87	55	185	55	105	52	107	63
t=9 jours	52	56	47	65	78	35	87	83	97	64	49	73
t=30 jours	59	45	40	55	89	27	72	53	35	98.5	52	86

A titre d'exemple nous présentons les taux d'inhibition obtenus en fonction des différentes concentrations en chlorures (figure42-47).

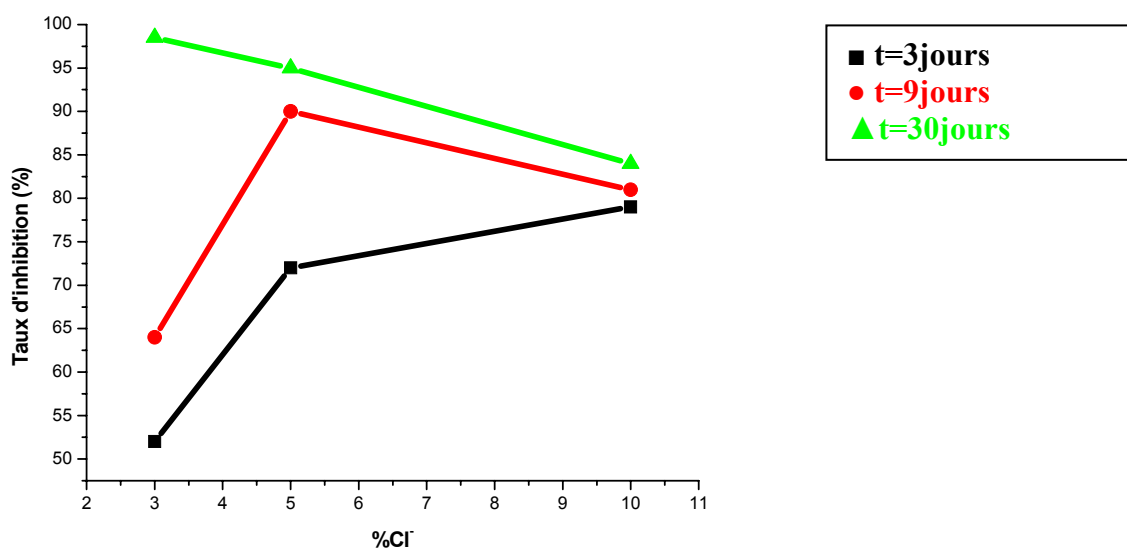


Figure 42. Evolution du taux d'inhibition en fonction de différente concentration de chlorures à 10⁻⁴M d'inihib (1).

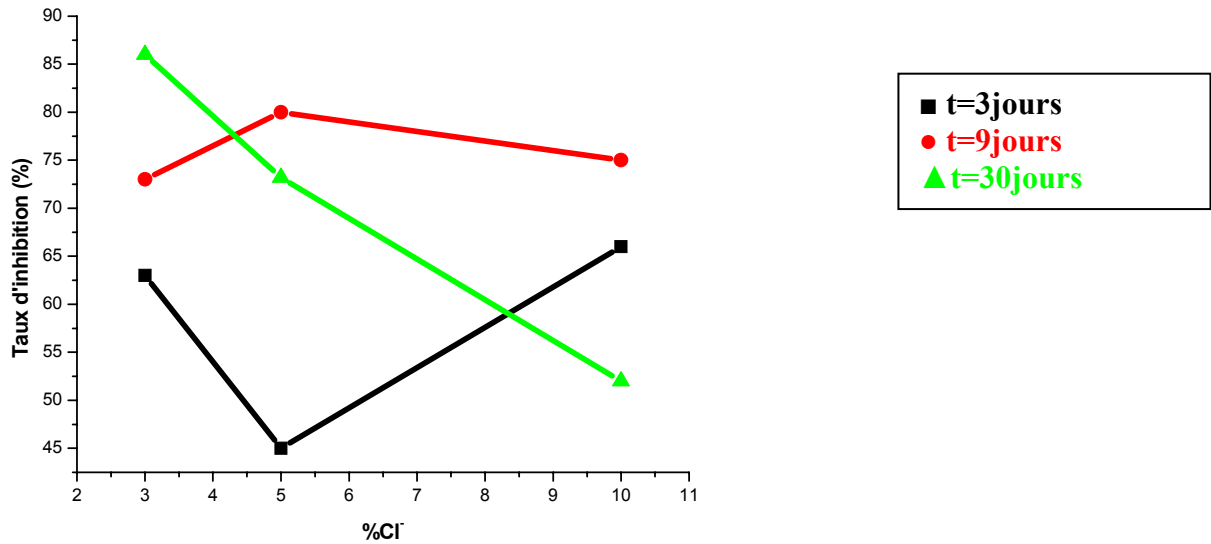


Figure 43. Evolution du taux d'inhibition en fonction de différente concentration de chlorures à $10^{-3} M$ d'inihib (1).

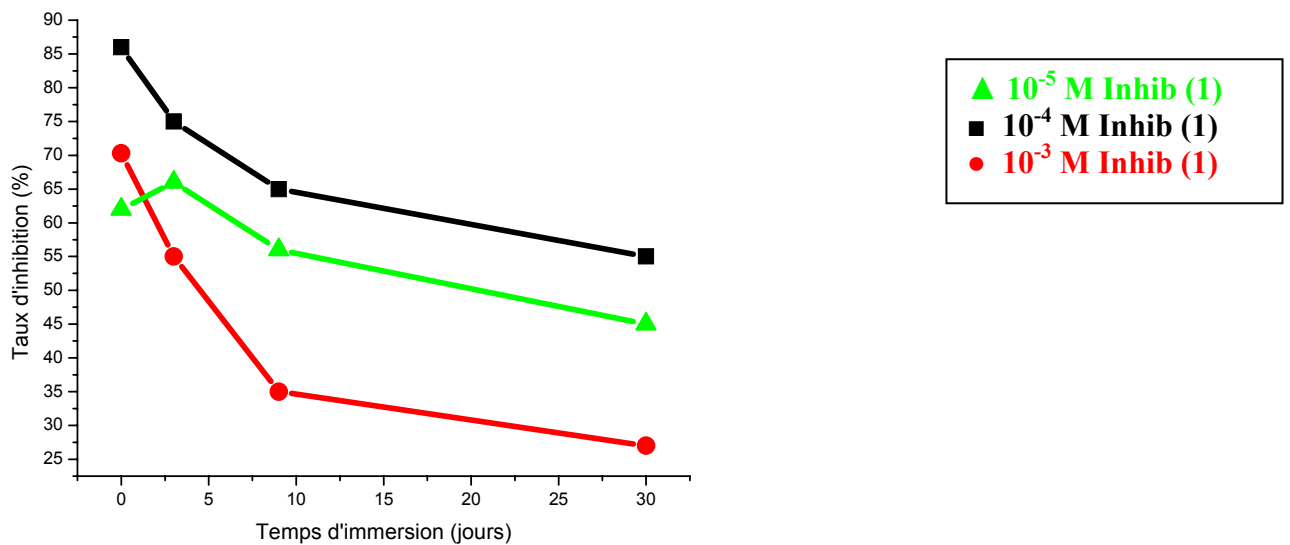


Figure 44. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en absence de chlorures.

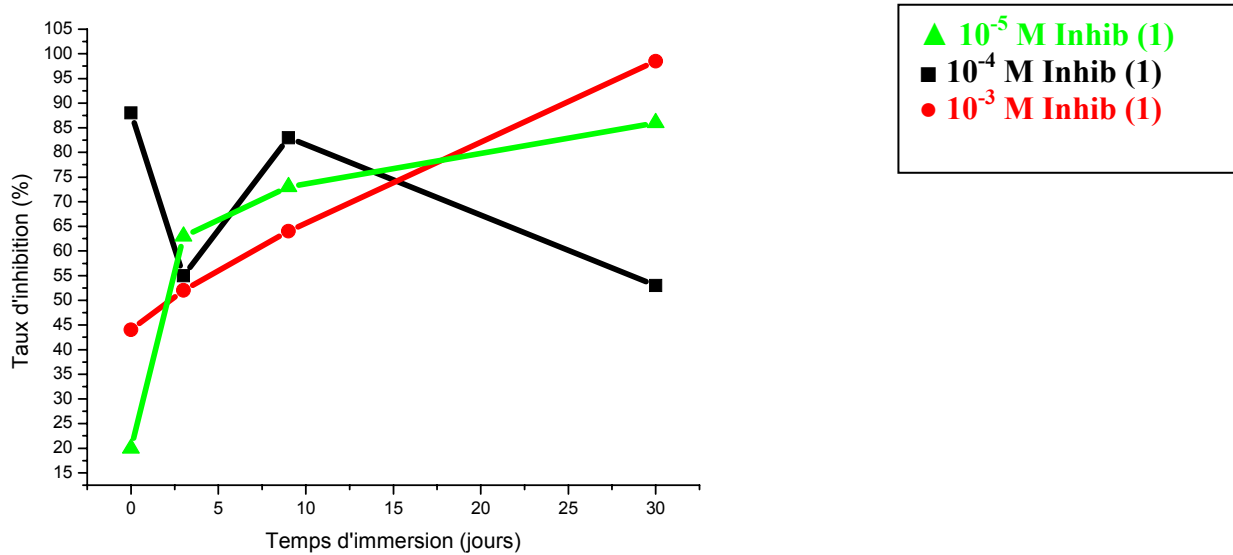


Figure 45. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 3% de chlorures.

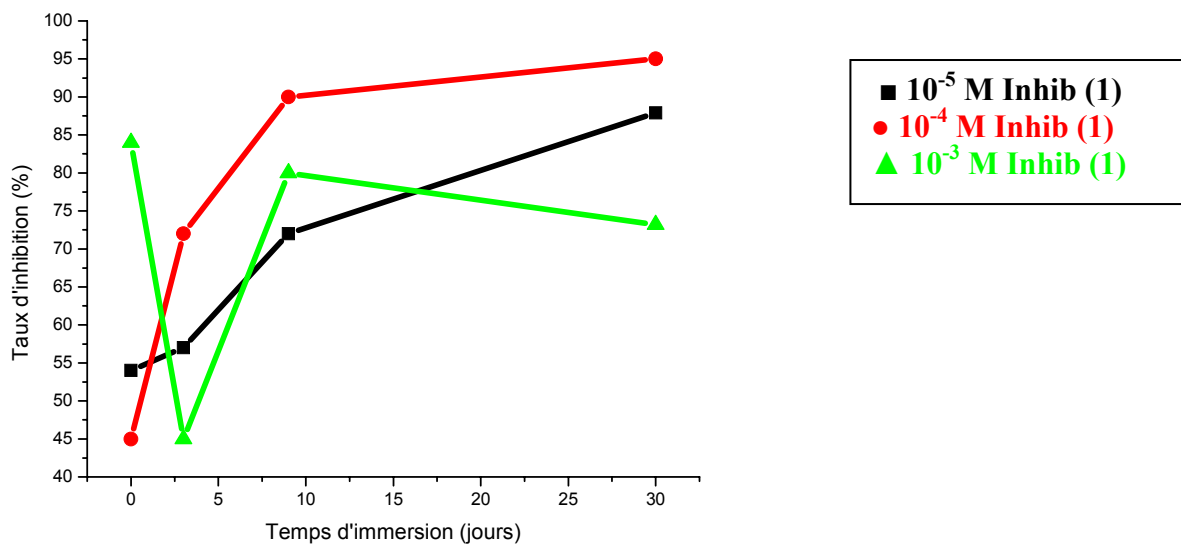


Figure 46. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 5% de chlorures.

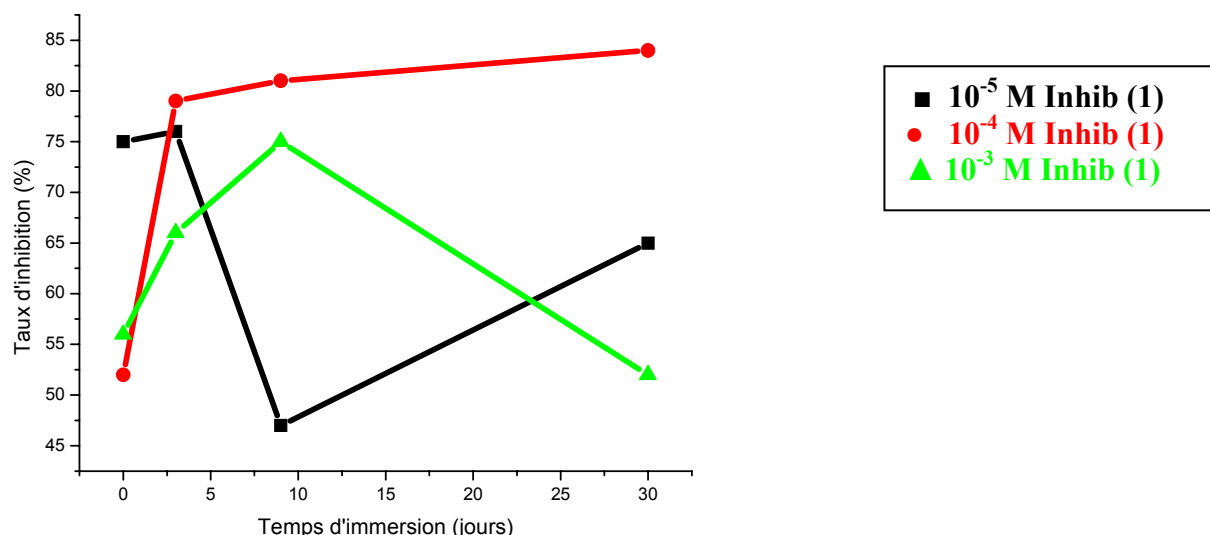


Figure 47. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 10% de chlorures.

Cette différence de comportement observée en présence et en absence de chlorures est probablement liée à la formation de complexes de fer insolubles avec les chlorures qui pourront accroître le pouvoir inhibiteur de cette base de schiff. Les ions chlorures assez électronégatifs pourront effectuer des liaisons électrostatiques assez fortes avec les ions ferreux et ferriques et par conséquent favoriser l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites métalliques.

β) Pouvoir inhibiteur de inhib (1) en présence de sulfates :

• Influence du temps d'immersion de inhib (1):

Le pouvoir inhibiteur de inhib (1) en présence de 3% de Na_2SO_4 et 10^{-4} M en Inhib (1) a été examiné pour différents temps d'immersion allant de $t=3$ jours à 30 jours. Les courbes de polarisations obtenues (figure 48 et 49) et le tableau (18) montrent qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs plus positives. Ce qui montre que ce composé diminue la corrosion de l'acier F10 en milieu basique sulfaté pour une concentration optimale de 10^{-4} M quel que soit le temps d'immersion. On note que l'efficacité maximale est observée après 30 jours d'immersion. La même constatation est notée concernant la diminution des taux d'inhibition avec le temps d'immersion en absence de sulfates ou ions agressifs.

Tableau (18). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de

3%de $Na_2SO_4 + 10^{-4}M$ en inhib(1) à différents temps d'immersion.

	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
$C_{inhib(1)}$	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $(\mu A/Cm^2)$	τ_{inhib} (%)
10^{-4}	-775	317.7	42.2	-750	267.7	54.52	-677	130.2	62.37

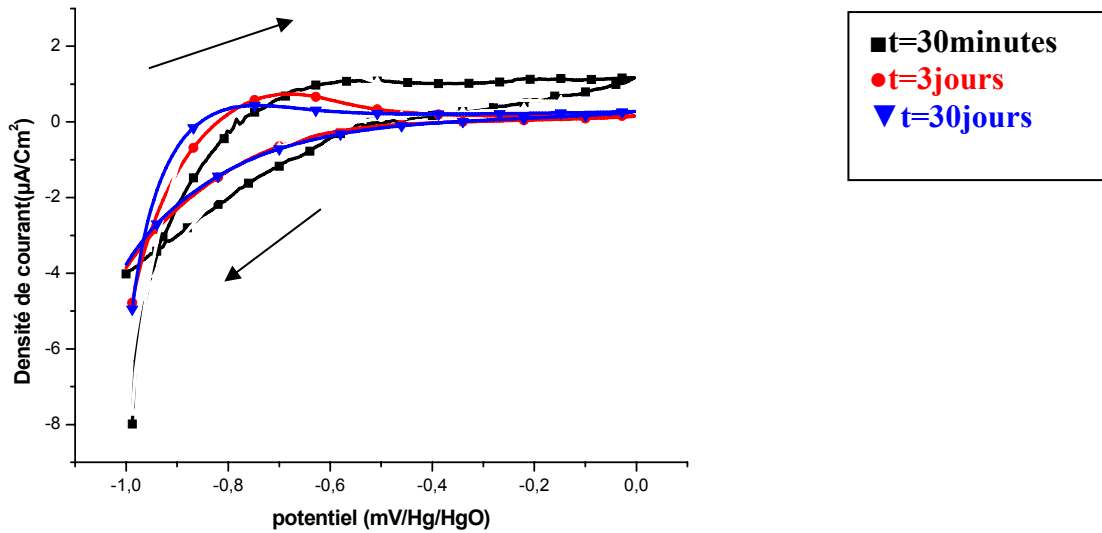


Figure 48. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, pH=13.5, contenant 3% $Na_2SO_4 + 10^{-4} M$ en Inhib(1), à différents temps d'immersion.

$$-1000mV \leq E \leq 0 mV/Hg/HgO$$

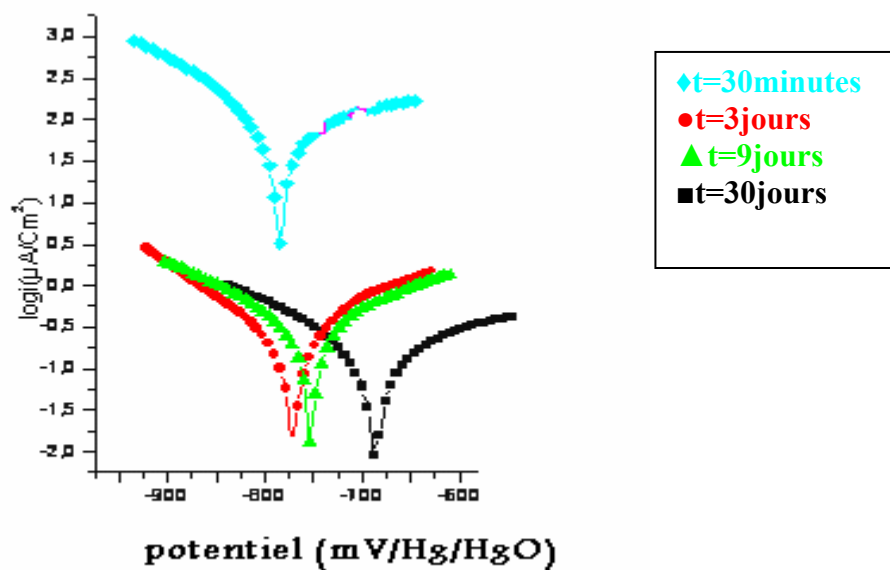


Figure 49. Courbes de Tafel pour 3%SO₄²⁻ +10⁻⁴M en Inhib(1) à différents temps d'immersion.

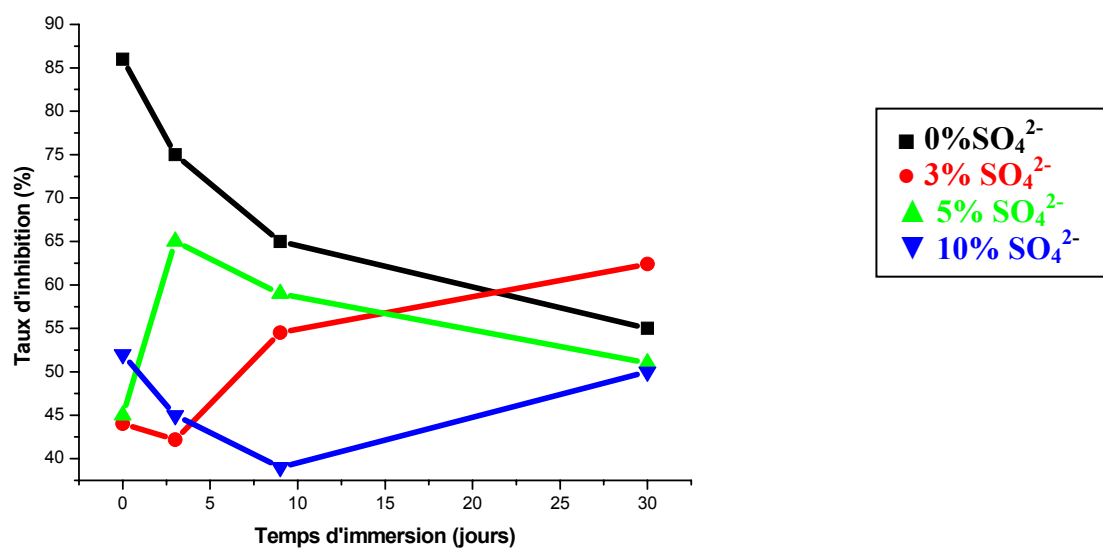


Figure 50. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 10⁻⁴ M d'inhib (1)

● **Influence de la concentration de Inhib (1) :**

L'analyse des courbes de polarisation i-E (figure51) et les droites de Tafel (figure52) obtenues pour l'acier F10 dans une solution interstitielle en présence de 3% en sulfates et différentes concentrations en inhib (1) permet d'accéder aux caractéristiques électrochimiques résumées dans le tableau (19). Nous avons remarqué qu'à des faibles concentrations allant jusqu'à 10⁻⁴M en Inhib (1) et pour un temps d'immersion constant, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives, le courant de corrosion diminue, la résistance de polarisation augmente. Le taux d'inhibition est maximal pour 10⁻⁴M en inhibiteur et un temps de séjour de l'échantillon dans le milieu d'étude égal à 30jours. Au delà de cette concentration, on remarque l'effet inverse.

Tableau (19). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% en sulfates à t=30jours.

[Inhib1] (M)	e _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (KΩ.cm ²)	τ _{Corr} (μm/an)	τ _{inhib} (%)
10 ⁻⁵	-750	442	0.07	41.69	41.74
10 ⁻⁴	-677	130.2	0.29	30.03	62.37
10 ⁻³	-775	483.5	0.059	36.31	40.38

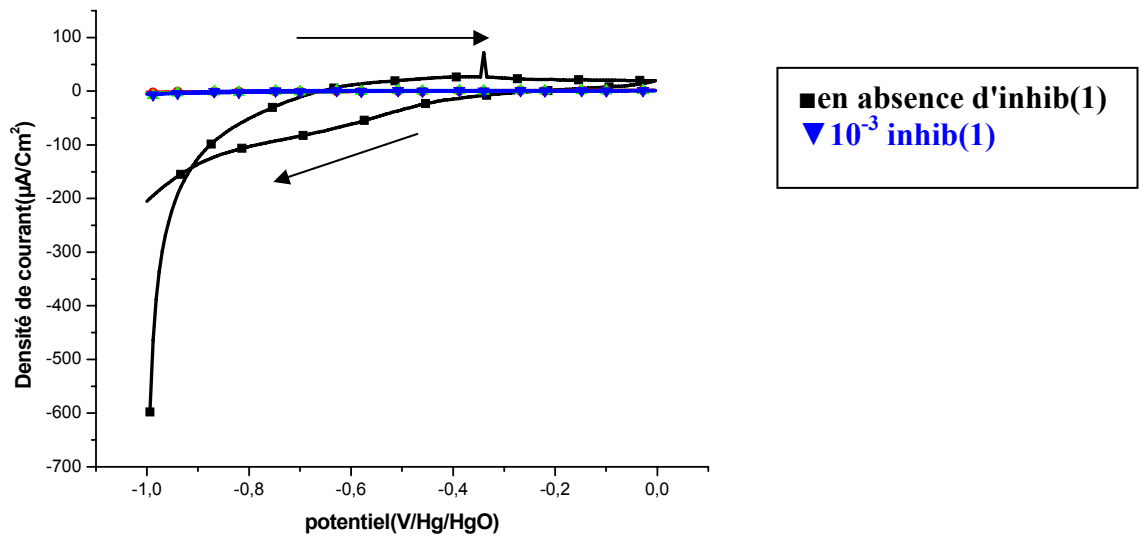


Figure 51. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, pH=13.5, en présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% de sulfates à t=30jours. $-1000mV \leq E \leq 0 mV/Hg/HgO$

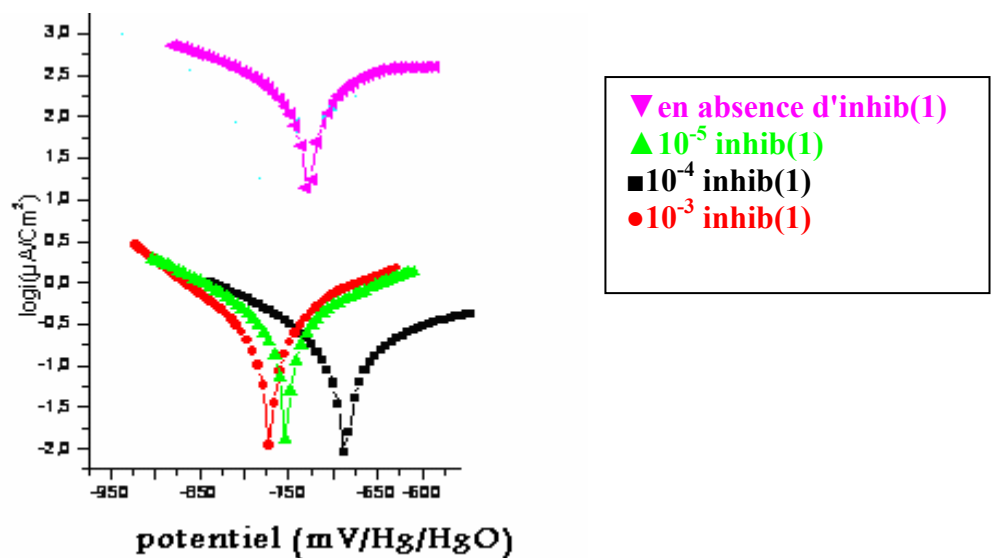


Figure 52. Courbes de Tafel pour 3%Na₂SO₄ et différentes concentrations en inhib(1) à temps d'immersion =30jours

- Influence du taux de sulfates sur le pouvoir inhibiteur de inhib (1) :

Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de sulfates et pour différents temps d'immersion représentés au tableau (20), montrent qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion se basculent vers des valeurs plus positives quelques soit la concentration de SO_4^{2-} si la concentration en inhibition est de 10^{-4}M .

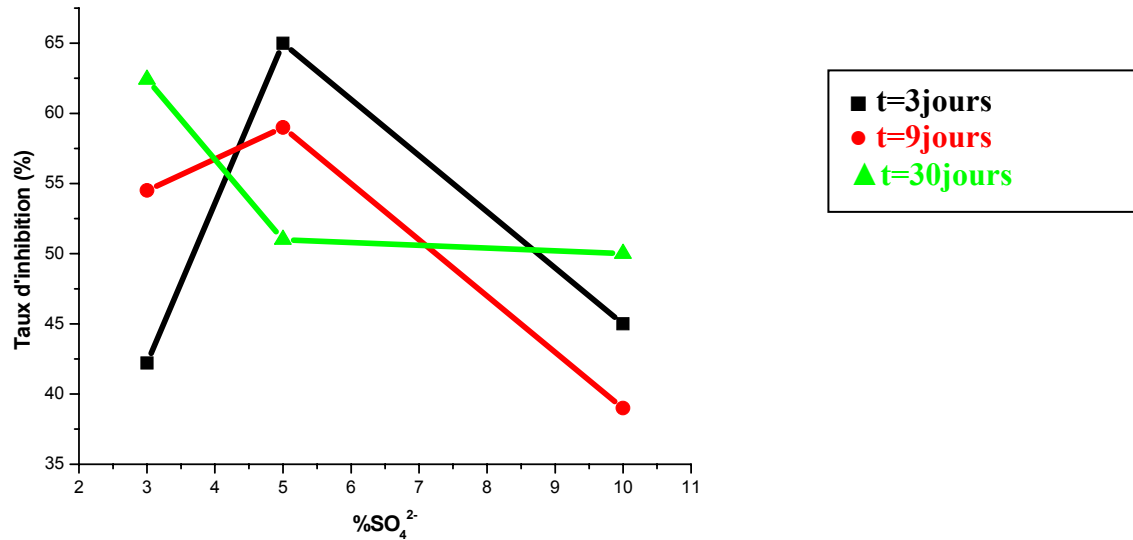


Figure 53. Evolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration de sulfates à 10^{-4}M d'inhib (1).

Tablau (20): Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de sulfates et pour différents temps d'immersion.

%SO ₄ ²⁻	3% SO ₄ ²⁻						5% SO ₄ ²⁻						10% SO ₄ ²⁻					
	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³	
Inhib(1) temps	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)
t=3jours	375	57	317.7	42.2	301	52	402	48	433	65	570	33	550	52	352	45	574	45
t=9jours	520	62	267.7	54.5	250	47	500	38	323	59	530	42	510	49	313	39	710	31
t=30jours	442	41.74	130.2	62.4	483.5	40	250	57	210	51	581	29	542	51	240	50	640	52

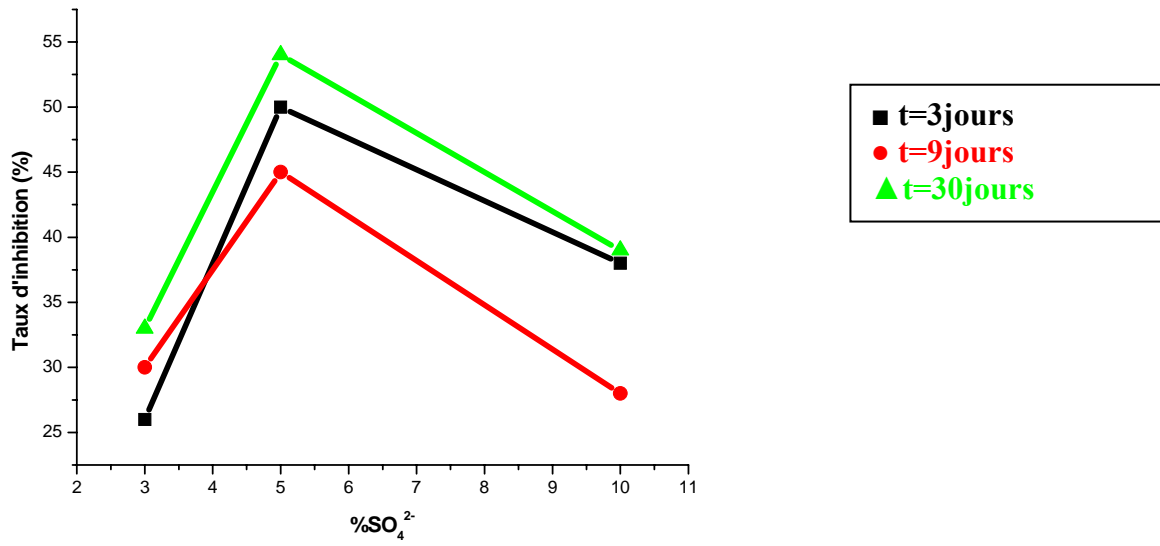


Figure 54. Evolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration de sulfates à 10⁻³M d'inhib (1)

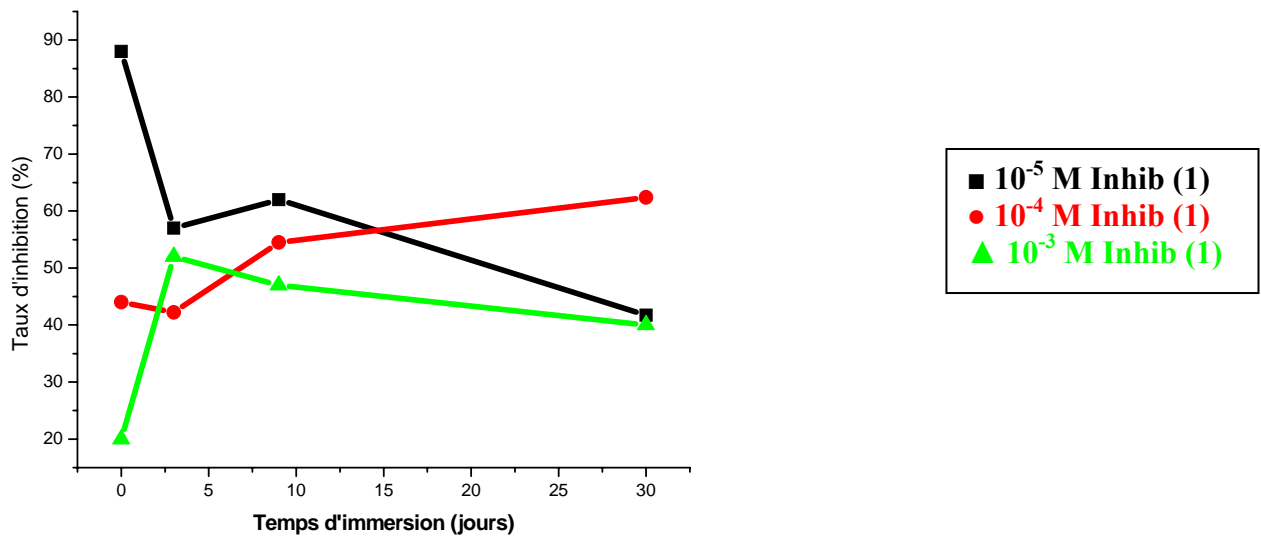


Figure 55. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 3% de sulfates et différentes concentrations en inhib (1).

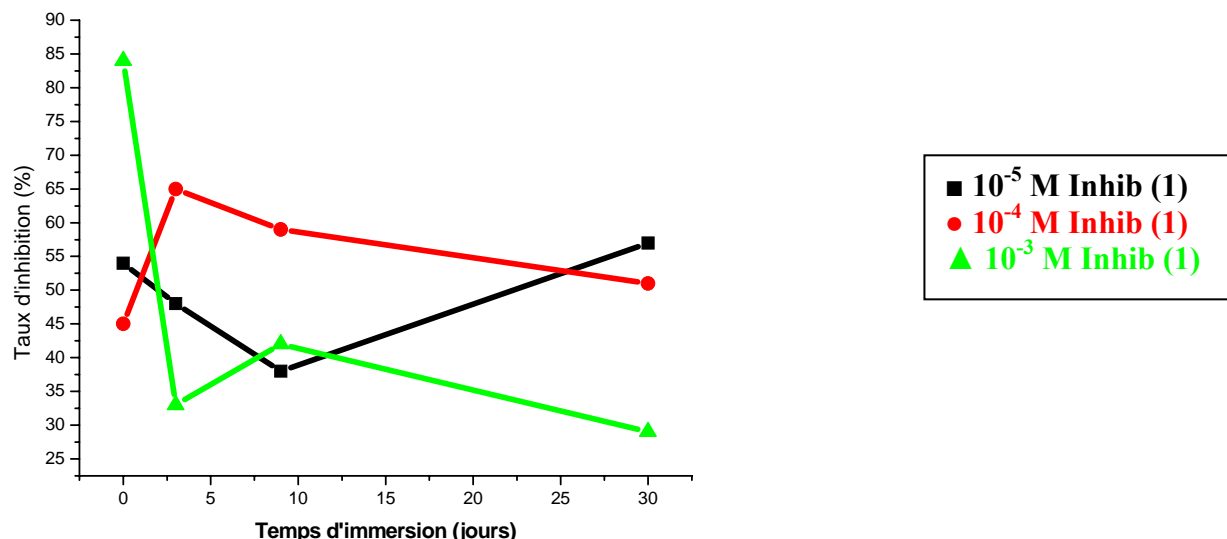


Figure 56. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 5% de sulfates et différentes concentrations en inhib (1).

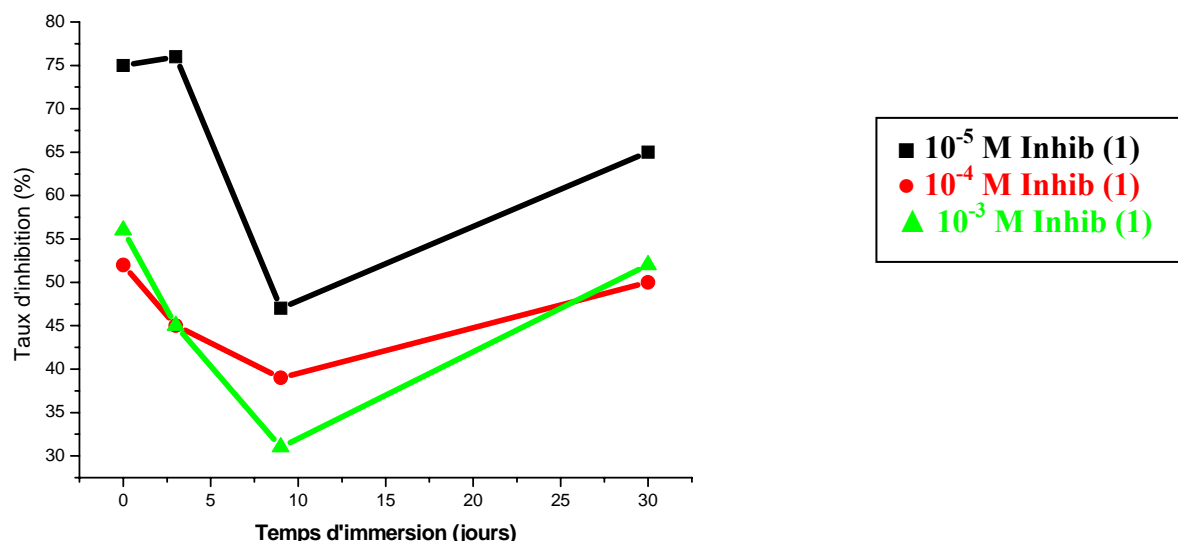


Figure 57. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 10% de sulfates et différentes concentrations en inhib (1).

Les taux d'inhibition calculés sont moyens ($\geq 65\%$) et la valeur la plus élevée est notée pour un taux de 5% en sulfates pour des temps d'immersion faibles (3jours).D'une manière générale ,les sulfates ne contribuent pas dans le pouvoir inhibiteur de ce composé comme il est montré pour les chlorures .

Pour $10^{-4}M$ en inhib (1), l'action de ce produit est meilleure en absence des sulfates.

γ) Pouvoir inhibiteur de Inhib (1) en présence de nitrates :

• Influence du temps d'immersion de inhib (1) :

Nous avons examiné l'effet du pouvoir inhibiteur de Inhib (1) en présence de $3\%NO_3^-$ et $10^{-4}M$ en Inhib (1) sur le comportement à la corrosion de l'acier F10 dans le milieu d'étude pour différents temps d'immersion de $t=30$ minutes à 30jours. Les courbes de polarisation obtenues (figure58) et courbe de Tafel (figure59) montrent qu'au fur et à mesure que le temps de d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion basculent vers des valeurs plus positives (tableau 20).

Pour cette concentration $10^{-4}M$ de l'inhibition est augmentée avec le temps de séjour des échantillons en milieu basique nitré ($3\% NO_3^-$) mais elle reste moyenne comparée à celle obtenue en absence de cet ion agressif.

La modification de la morphologie de la surface de l'acier est confirmée par les micrographies obtenues par MEB (figure60).

Tableau (20). Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de 3% de $NaNO_3$ et $10^{-4}M$ en inhib(1) à différents temps d'immersion.

$C_{inhib(1)}$ (M)	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $\mu A/Cm^2$	τ_{inhib} (%)	e_{corr} (mV)	i_{corr} $(\mu A/Cm^2)$	τ_{inhib} (%)
10^{-4}	-710	575	33	-652	500	45	-452	210	56

Pour cette concentration l'inhibition est augmentée avec le temps de séjour des échantillons en milieu basique nitré ($3\% NO_3^-$) mais elle reste moyenne comparée à celle obtenue en absence de cet ion agressif.

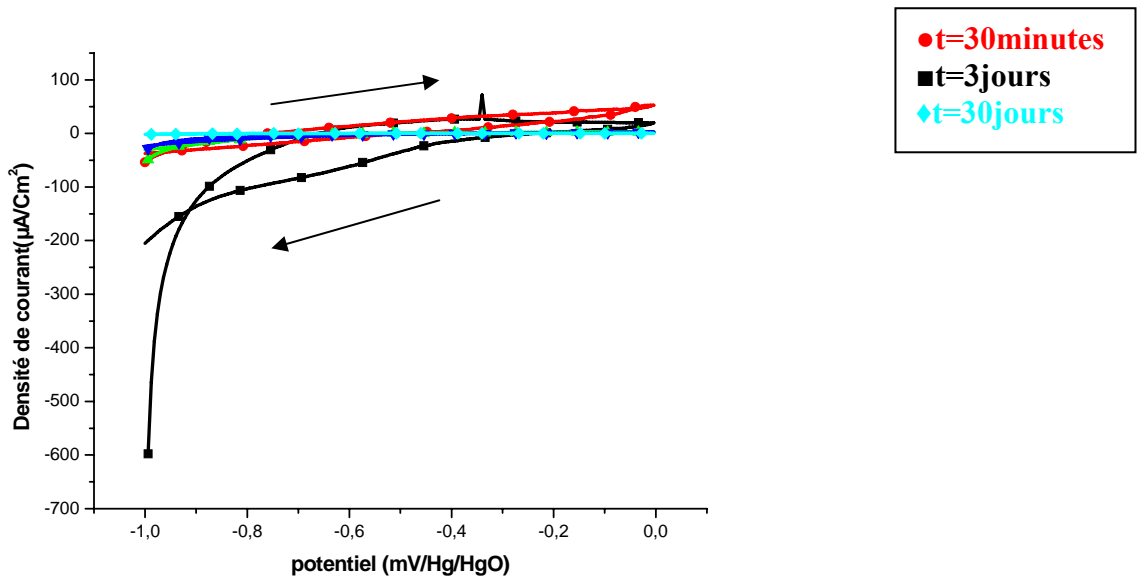


Figure 58. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, $pH=13.5$, contenant $3\%NO_3$ et $10^{-4}M$ Inhib (1), à différents temps d'immersion $-1000mV \leq E \leq 0mV/Hg/HgO$

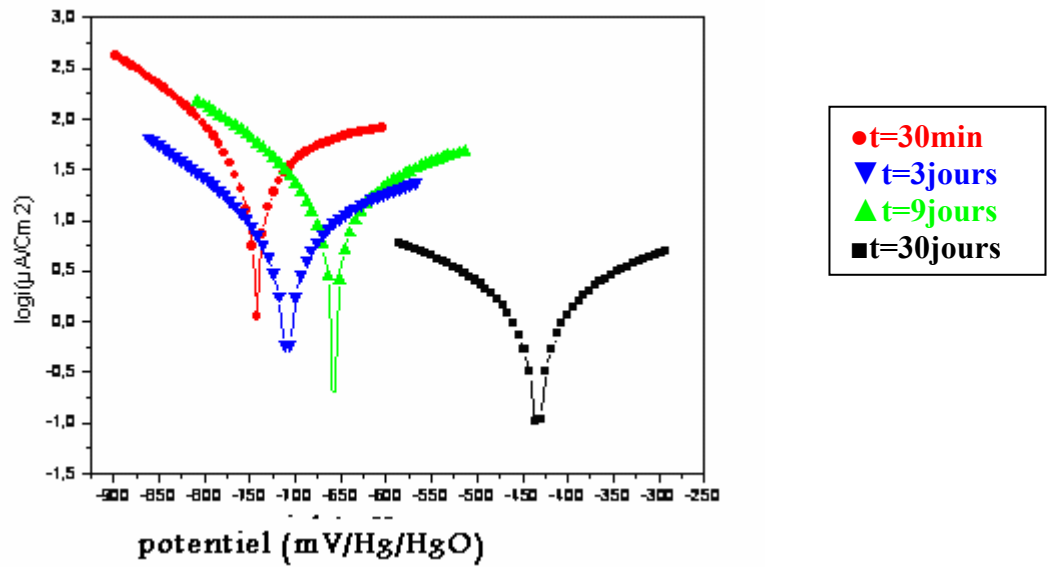


Figure 59. Courbes de Tafel pour $3\%NO_3$ et $10^{-4}M$ inhib (1) à différents temps d'immersion.

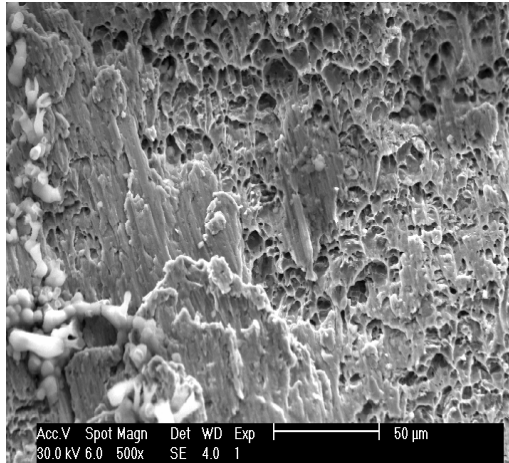


Figure 60-a

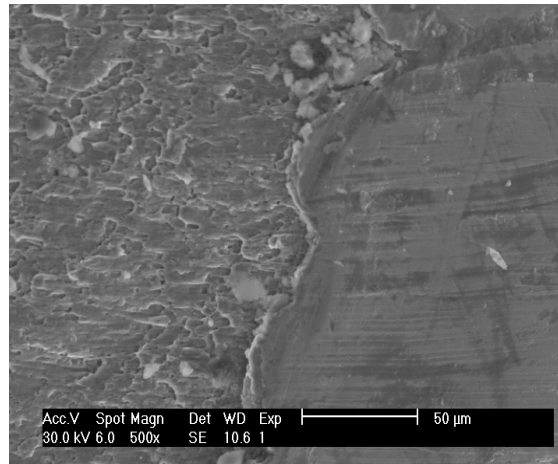


Figure 60-b

Figure 60. Micrographies de l'acier F10 :

(a) en présence de 3%NO₃⁻ et 10⁻⁴M inhib (1) à t=3jours d'immersion dans le milieu d'étude

(b) en présence de 3%NO₃⁻ et 10⁻⁴M inhib (1) à t=9jours d'immersion dans le milieu d'étude

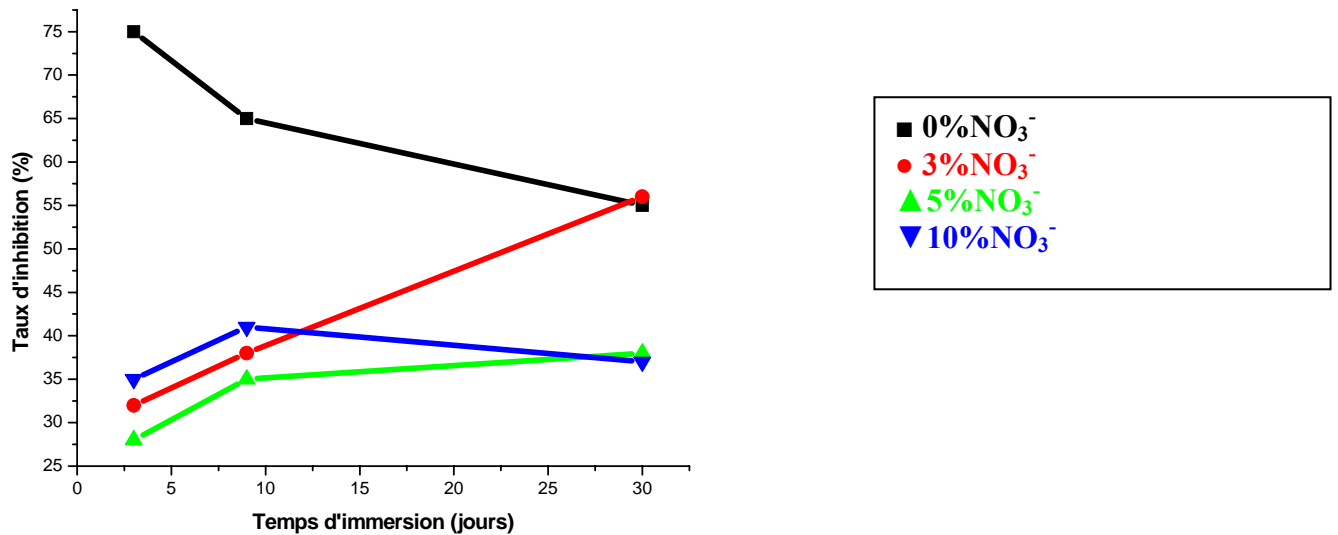


Figure 61. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 10⁻⁴ M d'inhib (1)

● **Influence de la concentration de inhib. (1) :**

L'analyse des courbes de polarisation i - E (figure62) et les droites de Tafel (figure63) obtenues pour l'acier F10 dans une solution interstitielle en présence de 3% en nitrates et différentes concentrations en inhib (1) permet d'accéder aux différentes caractéristiques électrochimiques résumées dans le tableau (21). Nous avons remarqué qu'à faibles concentrations allant jusqu'à 10^{-4} M en inhib (1) et pour un temps d'immersion constant, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives, le courant de corrosion diminue, la résistance de polarisation augmente. Le taux d'inhibition est maximal pour 10^{-4} M en inhibiteur. Au delà de cette concentration, on remarque l'effet inverse comme c'est le cas en présence des sulfates.

Tableau. 21 : Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion de l'acier F10 en présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% en nitrates à $t=30$ jours.

[Inhib1] (M)	e_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	Corr ($\mu\text{m}/\text{an}$)	τ_{inhib} (%)
10^{-5}	-525	575	0.03	65.7	38
10^{-4}	-425	210	0.18	25	40.5
10^{-3}	-800	583	0.01	22	33

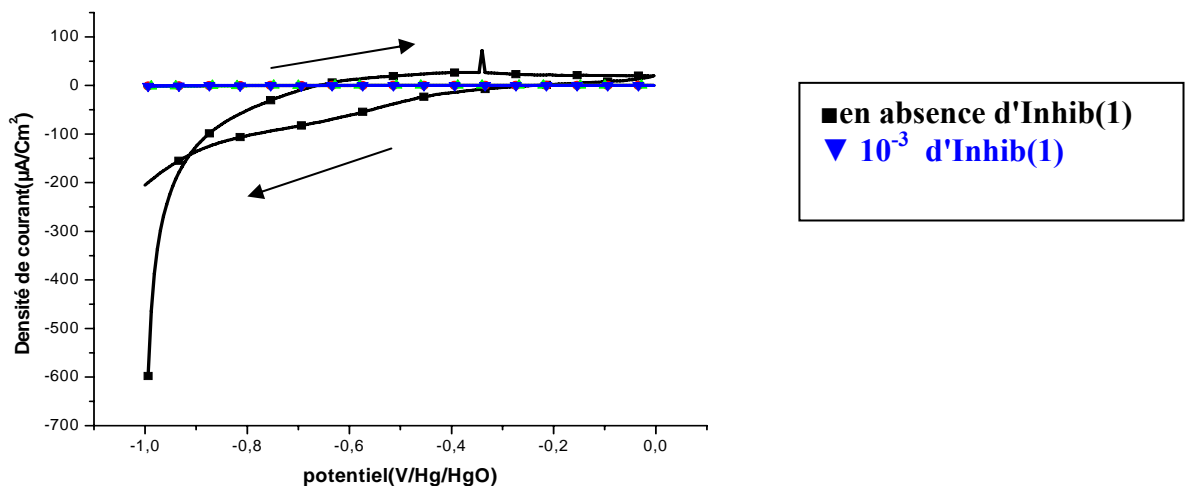


Figure 62. Courbe courant – tension de l'acier immergé dans la solution électrolytique, $\text{pH}=13.5$ en présence de différentes concentrations en Inhib (1) et de 3% de nitrates à $t=30$ jours.
 $-1000\text{mV} \leq E \leq 0 \text{ mV}/\text{Hg}/\text{HgO}$

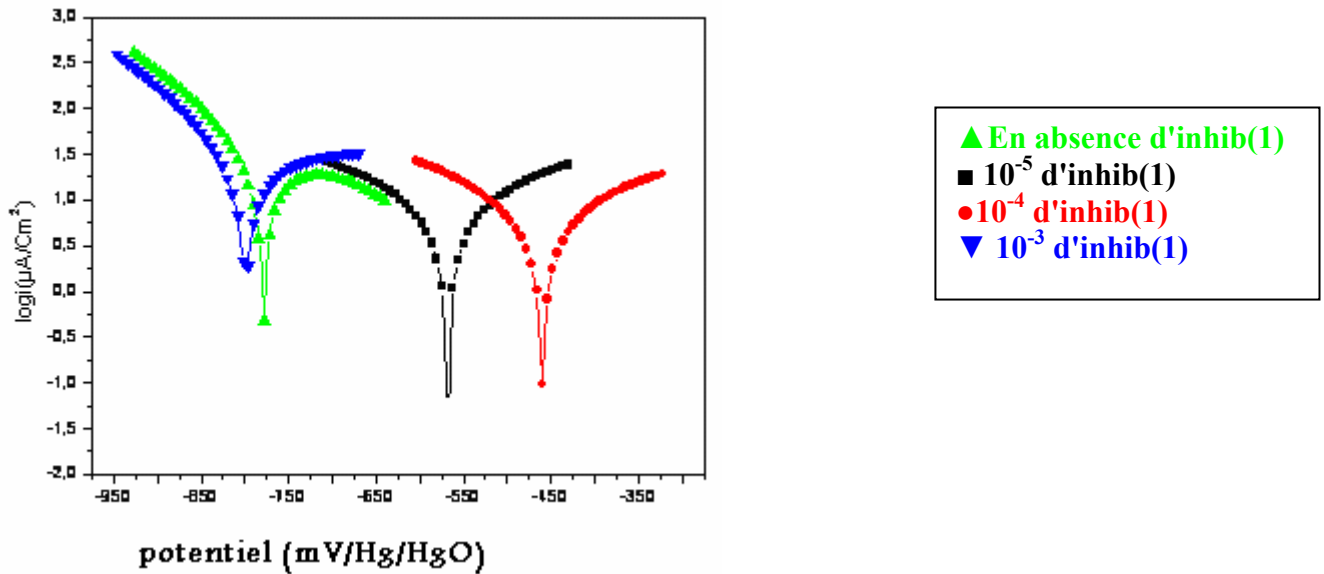


Figure 63. Courbes de Tafel pour 3%NaNO₃ et différentes concentrations en inhib (1) à temps d'immersion =30jours.

• **Influence du taux d'inhibition de nitrates sur le pouvoir inhibiteur de Inhib (1) :**

Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de nitrates et pour différents temps d'immersion représentés au tableau (22), montrent qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente le courant de corrosion diminue et les potentiels de corrosion se basculent vers des valeurs plus positives quelques soit la concentration de NO₃⁻ pour 10⁻⁴M en Inhib (1).

Le meilleur taux d'inhibition est noté pour cette concentration (10⁻⁴ M) et pour un temps de séjour de l'échantillon égal à 30 jours en présence de 3% de nitrates. Ce taux moyen est aussi observé pour une teneur de 5% en NO₃⁻.

Ces valeurs montrent que l'inhibition en présence de nitrates est plus faible qu'en présence de sulfates et de chlorures et que le processus de corrosion de l'acier F10 par les nitrates ne comprend pas une étape de piquuration.

Tablau (22): Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différents taux de nitrates et pour différents temps d'immersion.

%NO ₃ ⁻	3% NO ₃ ⁻						5%NO ₃ ⁻						10% NO ₃ ⁻					
	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³	
Inhib(1) temps	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhib} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)	i _{corr} μA/Cm ²	τ _{inhi} (%)
t=3 jours	480	35	350	32	470	26	740	46	400	28	450	50	780	35	410	28	420	38
t=9 jours	500	36	303	38	502	30	752	40	350	35	480	45	602	41	320	35	510	28
t=30 jours	575	38	210	56	583	33	552	32	333	38	500	54	700	37	280	47	300	39

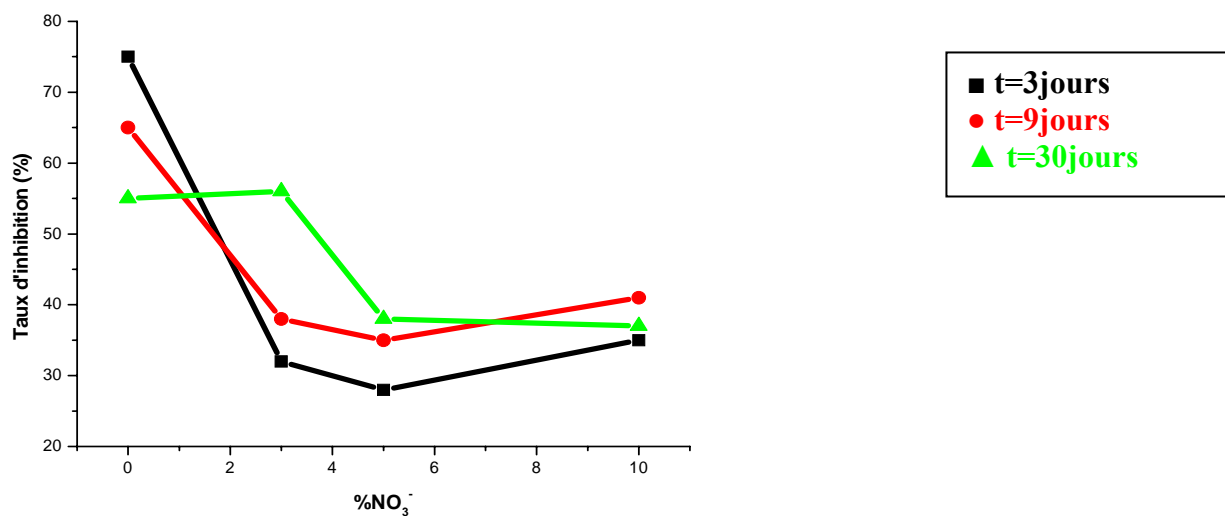


Figure 64. Evolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration de nitrates à 10⁻⁴M d'inhib (1).

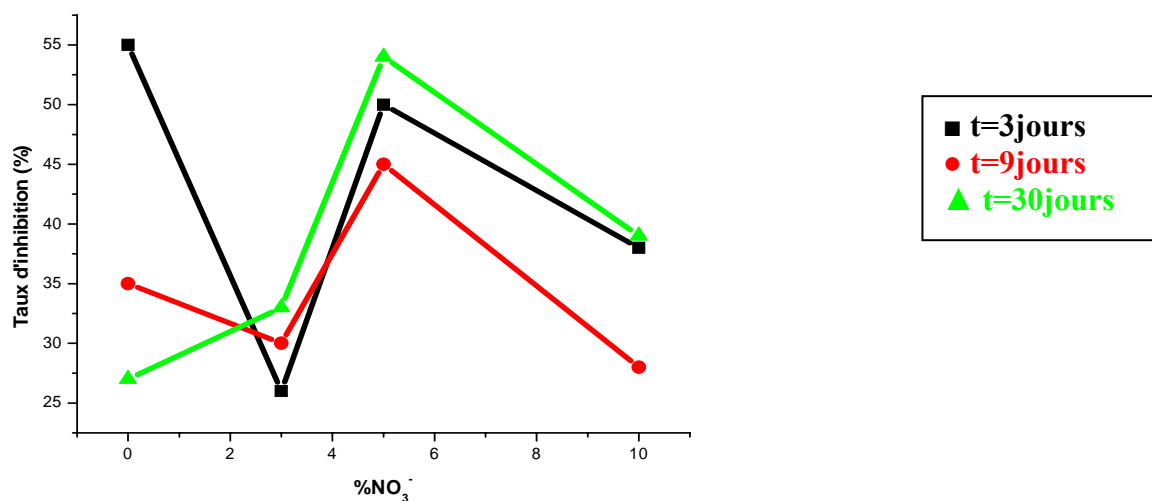


Figure 65. Evolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration de nitrates à 10⁻³M d'inhib (1).

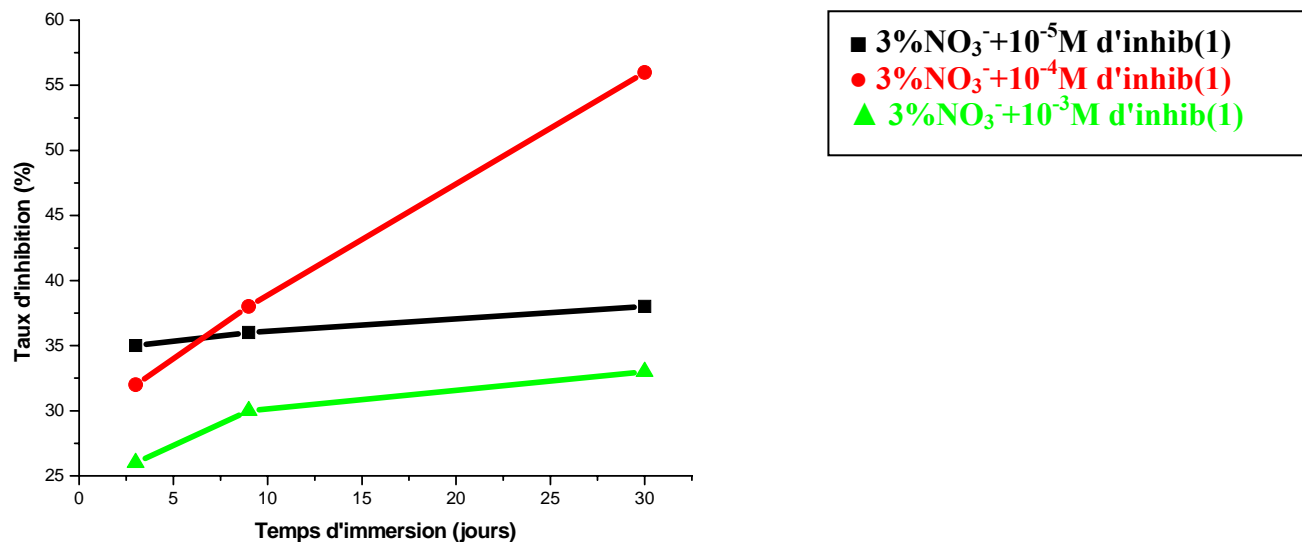


Figure 66. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 3% de nitrates et différentes concentrations en inhib (1).

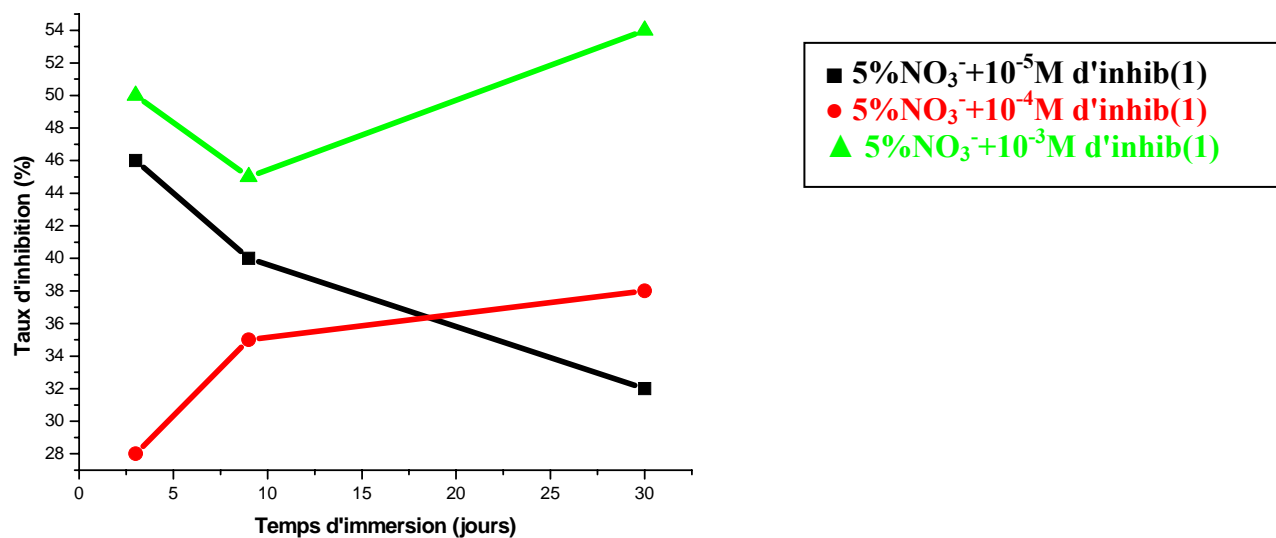


Figure 67. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 5% de nitrates et différentes concentrations en inhib (1).

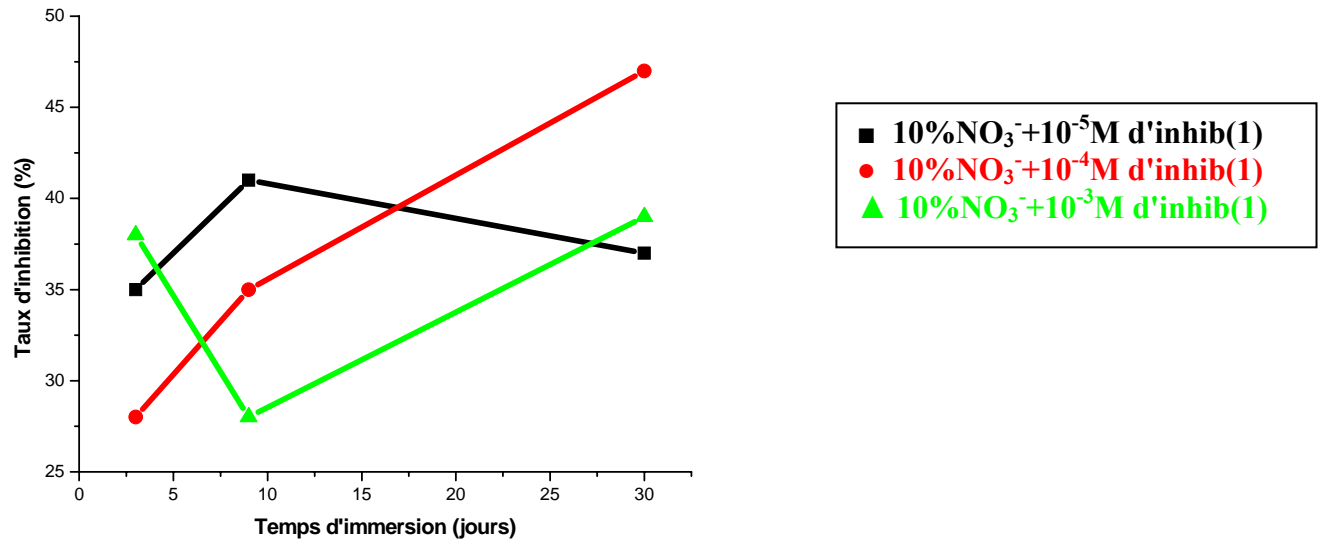


Figure 68. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de 10% de nitrates et différentes concentrations en inhib (1).

IV.4 Etude comparative sur l'action inhibitrice du composé étudié en présence des trois ions agressifs :

Nous avons montré précédemment que le taux de corrosion augmente quelque soit la concentration de ces ions avec l'augmentation du temps d'immersion en absence d'inhibiteur, et que l'action des chlorures est supérieure à celle des sulfates que celle des nitrates $\tau_{corr}^{Cl^-} > \tau_{corr}^{SO_4^{2-}} > \tau_{corr}^{NO_3^-}$. L'action de l'inhibiteur étudié en présence et en absence des trois ions agressifs, mènent aux résultats présentés au tableau (23). On observe que l'action des chlorures en présence de $10^{-4}M$ d'inhib(1) est supérieure à celle des sulfates que celle des nitrates(figure69) .Cette action assez importante en absence d'ions agressifs décroît dans tous les cas si le temps d'immersion diminue. Des taux d'inhibition assez élevés ont été déterminés pour des concentrations très faibles en chlorures. Le pouvoir inhibiteurs de cette molécule est moyen en présence des sulfates et nitrates.

L'ensemble des résultats montre que la morphologie de la corrosion de l'acierF10 dans ce milieu est différente selon que la passivation est provoquée par les chlorures, sulfates ou nitrates.

Tableau 23. Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion des ions agressifs et $C_{inhib(1)}=10^{-4}M$.

$C_{inhib(1)}(M)$	t=3jours			t=9jours			t=30jours		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
10^{-4}	52	42.2	32	64	54.5	38	98.5	62.4	56

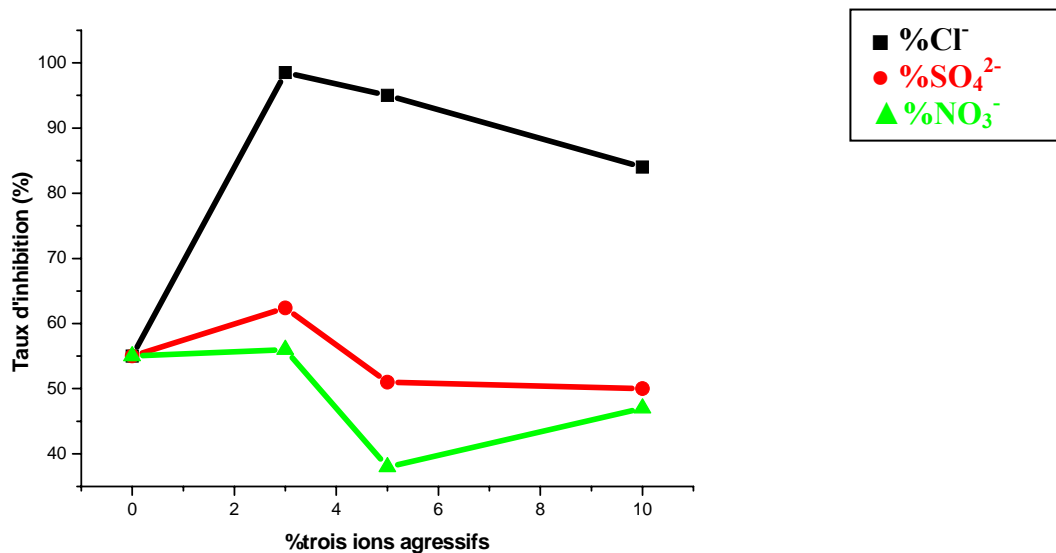


Figure 69. Evolution du taux d'inhibition en fonction des différentes concentrations des trois ions agressifs pour $10^{-4}M$ d'inhib (1).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail réalisé porte essentiellement sur la lutte contre la corrosion d'un acier de construction dans le béton par l'utilisation d'imine aromatique base de Schiff comme inhibiteur de corrosion : **2,4 (2- iminobenzenethiol) pentane**.

La nouvelle molécule synthétisée est caractérisée par les techniques spectroscopiques usuelles (RMN, UV Vis et IR).

L'étude électrochimique réalisée par voltamétrie cyclique dans un milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton pH=13,5 en présence et en absence de trois ions agressifs : **chlorures, sulfates et nitrates** a mené à des résultats très intéressants :

En absence d'inhibiteur une accentuation de la dissolution de l'acier en présence de ces ions est notée. Il ressort que l'agressivité des chlorures est supérieure à celle des sulfates et à celle des nitrates $\tau_{\text{inhib}(1)}(\text{Cl}^-) > \tau_{\text{inhib}(1)}(\text{SO}_4^{2-}) > \tau_{\text{inhib}(1)}(\text{NO}_3^-)$.

L'effet des différents ions agressifs sur les paramètres de cette corrosion est bien marqué.

L'inhibition de la corrosion par l'imine étudiée que ce soit en absence ou en présence de ces ions agressifs est mise en évidence .Des taux d'inhibition assez élevés ont été déterminés pour des concentrations très faibles.

L'efficacité de ce composé est fonction de la nature de l'ion nocif, de sa concentration et du temps d'immersion de l'acier dans le milieu corrosif.

Le rapport de la concentration de l'ion nocif à celle de l'imine est à considérer. Cette molécule inhibe efficacement (98%) la corrosion de l'acier à une concentration optimale de 10^{-4}M .

Les résultats obtenus sont appuyés par des analyses de surface très explicites effectuées au microscope à balayage MEB.

L'ensemble de nos résultats est conforme avec les travaux anticidents. En effet:

Molécules	Le taux d'inhibition (%)
2,4bis (2'-thiophenyl imino) pentane	98.5
2,4bis(2-'hydroxyphenylimino) pentane	92.60

Cette différence est due à la présence de l'atome de soufre à la place de l'oxygène dans la molécule inhibitrice. L'amélioration du pouvoir inhibiteur résulte de la forte adsorption de cette molécule par les doublets électroniques du soufre qui lui permettent d'établir des liaisons covalente très fortes comparé a celle établi par l'oxygène.

La fixation par adsorption chimique de l'imine par ses atomes donneurs d'électrons explique le mode d'action de cet inhibiteur.

Une meilleure adsorption est notée en présence des chlorures pouvant probablement renforcer le processus d'inhibition à temps de séjour élevés.

L'ensemble des résultats confirme que ce type de molécules est très prometteurs comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu basique.

D'une manière générale le travail est original et ouvre des perspectives d'application de ce produit dans le domaine de la construction.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : C. Gaugain, Rapport de fin d'étude, 2003, Strasbourg
- [2] : G. Beranger, H. Mazille, « Corrosion des métaux et alliages », hermes science, 2002, Paris
- [3] : N. Deghfel, R. Rehamnia, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », office des publications universitaires, 2004, Alger
- [4] : N. Birbilis, J.M. Miranda, J.A. González, M. Forsyth, « On the determination of the corrosion status of steel embedded in concrete via electrochemical techniques», Proc. Corrosion and Prevention, 2003, Melbourne, Australia
- [5] : H. E. Jamil, M. F. Montemor, R. Boulif, A. Shriiri et M. G. S. Ferreira, *electrochimica acta*, 48, 3509-3518, 2003
- [6] : M. M. Elnaggar, *applied surface science*, 252, 6179-6194, 2006
- [7] : J. M. Gaidis, *cement and concrete composites*, 26, 181-189, 2004
- [8] : J. M. Lewis, C. E. Mason et D. Berereton, 51, 602, 1956
- [9] : H. Arkoub, « Synthèse et étude polymères conducteurs : -Application à l'inhibition de la corrosion du fer », thèse de doctorat d'état, 2006, université de Sétif
- [10] : M. M. Daoudji, « Etude des perspectives d'inhibition de la corrosion acide de l'acier au carbone par des polyanilines substituées », thèse de doctorat d'état, 2006, université de Sétif
- [11] : Z. Ait chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N. Hajjaj, A. Shriiri, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira et A. C. Bastos, *corrosion science*, 47, 447-459, 2005
- [12] : L. Niu, H. Zhang, F. We, S. Wu, X. Cao et P. Liu, *applied surface*, 252, 1634-1642, 2005
- [13] : S. S. Abdel-rahim, K. F. Khaled, N. S. Abdel-hafid, *electrochimica acta*, 51, 3269-3277, 2006
- [14] : C. Jeyaprabha, S. Sthiyanarayanan, K. L. N. Phaniet et G. Venkatachari, *applied surface science*, 252, 966-975, 2005
- [15] : A. Frigahni, C. Monticelli, F. Zuchi et G. Trabanelli, *materials chemistry and physics*, 92, 403-407, 2005
- [16] : A. Benchik, "Synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly (Aniline-co-orthotoluidine): Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone", thèse de magister, 2007, université de setif
- [17]: V. Saraswathy, H. W. Song, *building and environnement*, 42, 464-472, 2007
- [18] : A. D. Portanguen, W. Prince, T. Lutz et G. Arliguie, *cement and concrete composites*, 27, 679-687, 2005

- [19]: L. Holloway, K. Nairn et M. Forsyth, *cement and concrete composites*, 34, 1435-1440, 2004
- [20]: N. S. Berke, M. C. Hicks, *cement and concrete composites*, 26, 191-198, 2004
- [21]: S. Qian, D. Cusson, *cement and concrete composites*, 26, 217-233, 2004
- [22] : N. Belhadj, « Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques base de Schiff vis-à-vis de la corrosion d'un acier destinée à la concentration dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton », thèse de magister, 2005, université de Sétif
- [23] : A. U. Malik, I. Andijani, F. Al-moaili et G. Ozair, *cement and concrete composites*, 26, 235-242, 2004
- [24] : V. T. Ngala, C. L. Page et M. M. Page, *corrosion science*, 45, 1523-1537, 2003
- [25] : Collection de l'association technique de l'industrie des liants hydrauliques sous la direction de J. Baron et J. Pierre Ollivier, « La durabilité des bétons », presses de l'école mondiale, des ponts et chaussées, 1992, Paris
- [26] : Institut canadien de la tôle d'acier pour le bâtiment, *ictab*, 54-59, 2002
- [27] : F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault, « Electrochimie des concepts aux applications », dunod, Paris, 2005
- [28] : D. Landolt, «Corrosion et chimie de surfaces des métaux », 1997, Oxford (GB)
- [29] : A. Raharinaivo, G. Arligue, T. Chaussadent, G. Grimaldi, V. Pollet et G. Taché, « La corrosion et la protection des aciers dans le béton », collection du laboratoire central des ponts et chaussées, 1998, Paris
- [30] : G. S. Duffo, W. Morris, I. Raspini et C. Saragovi, *corrosion science*, 46, 9, 2004
- [31] : T. Marcotte, C. M. Hansson, *materials science*, 38, 4765-4776, 2003
- [32] : W. J. Chitty, P. Dillman, V. L'hostis et C. Lombard, *corrosion science*, 47, 1555-1581, 2005
- [33] : D. A. Hausmann, *mater. Prot*, 6, 19, 1967
- [34] : H. A. F. Dehwah, M. Maslehuddin et S. A. Austin, *cement and concrete composites*, 24, 17-25, 2002
- [35] : K. Tuutti, Rapport, swedish cement and concrete research institut, 1982
- [36] : B. Huet, « Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté : Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport », thèse de doctorat, 2005, Lyon
- [37] : M. Christov, A. Popova, *corrosion science*, 46, 1613-1620, 2004
- [38] : N. T. L. Hien, B. Garcia, A. Pailert et C. Deslouis, *electrochimica acta*, 50, 1747-1755, 2000
- [39] : A. Castel, « Couplage mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé », thèse de doctorat, 2000, université Paul Sabatier

- [40] : F. W. Locher, 5 the international symposium on the chemistry cement, 3, 328-335, 1968
- [41] : R. Guyot, R. Ranc et A. Varizat, ACI-79, 1, 453-469, 1983
- [42] : E. Dugniolle, revue du CSTC, 4, 26-28, 1973
- [43] : H. A. F. Dehwah, M. Maslehuddin et S. A. Austin, cement and concrete composites, 24, 17-25, 2002
- [44] : O. Gorv, Q. Vennessland et H. S. Busaidy, materials performance, 25, 39-44, 1986
- [45] : U. Nurnberger, corrosion science, 55, 305-310, 2000
- [46] : V. N. P. Lesueur, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », thèse de doctorat, 2004, Paris-6, France
- [47]: J. Trithart, COST 521 workshop, 15-56, 2000
- [48]: S. Zor, B. Yazici et M. Erbil, corrosion science, 47, 2700-2710, 2005
- [49] : V. Shinde, S. R. Sai, S. A. Gangal et P. P. Patil, mater science, 41, 2851-2858, 2006
- [50] : C. Andrade, progress report 1994-97, RILEM TC 154-EMC, 31, 153-157, 1998
- [51]: D. L. Spellman, R. F. Stratfull, highway research record, 423, 1973
- [52] : A. J. Bard, L. R. Faulkner, « Electrochimie : Principe, méthodes et applications », masson, Paris, New york, Barcelone, Milan, Mexico, Sao paulo, 1983
- [53] : M. Hesse, M. Herbert, « Méthodes spectroscopique pour la chimie organique, masson, Paris, 1997
- [54] : M. Chavame, A. Juilien, « Chimie organique expérimentale », modulo, Paris, 1986
- [55] : G. Burgot, J. L. Burgot, « Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, masson, Paris, 1998
- [56] : <http://www.techno-science.net>
- [57] : H. S. Schiff, ann. Chim, 113-118, 1864
- [58] : D. A. Hausmann, mater. Prot, 6, 19, 1967